

Reg.-Nr.: IW090046

Kurztitle: Stabilität in ionischen Lösungsmitteln

Laufzeit: 01.10.2008 – 31.12.2010

Name und Anschrift des Zuwendungsempfängers

Ostthüringische Materialprüfgesellschaft für Textil und Kunststoffe mbH
Breitscheidstr. 97
07407 Rudolstadt

Kurzfassung (Zielstellung, technische und wirtschaftliche Ergebnisse)

Die Zielstellung des Projektes bestand in der Untersuchung der Stabilität und Verformbarkeit cellulosischer Spinnmassen in *ionischen Lösungsmitteln*. Da cellulosische Produkte im flüssigen System hergestellt und verarbeitet werden, führt die *Entmischung*, d. h. die Trennung einer homogenen Mischphase in zwei jeweils homogene Einzelphasen, zu einem instabilen Spinnprozess und sie birgt das Risiko einer erhöhten thermischen Instabilität in sich. Rheologische Messungen, GPC, UV/VIS-spektroskopische und kalorimetrische Untersuchungen sollten die temperaturbedingten Umlagerungen und deren Auswirkungen auf den Spinnvorgang näher beleuchten.

Bezüglich der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten, insbesondere Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIMAc), als Celluloselösungsmittel können folgende Aussagen getroffen werden:

Wasser unterstützt das Quellverhalten der Cellulose und beschleunigt den Löseprozess. Der Kettenabbau wird reduziert und die thermische Stabilität wird durch die Zugabe von Wasser begünstigt. Im Vergleich zum reinen Lösungsmittel, welches sich endotherm zersetzt, verursacht die Cellulose im System eine exotherme Zersetzung, jedoch vergleichsweise gering im Vergleich zum Cellulose/NMMO-System. In engen Temperaturintervallen (85-100°C) kommt es zu Umstrukturierungen der Celluloseketten. In Abhängigkeit von der Cellulosekonzentration geht die Lösung bei einer bestimmten Temperatur in einen anisotropen Zustand über, der mit flüssigkristallinen Anordnungen zu beschreiben ist. Bei längerer thermischer Beanspruchung des Cellulose/EMIMAc-Systems kommt es zu einer Erhöhung der Chromophorenbildung und nur geringen Absenkungen der Onset-Temperaturen. Mit der konstruierten Benard-Zelle und der adiabatischen DEWAR-Zelle können lange vor der Temperaturerhöhung geringe Druckschwankungen erkannt werden. Versuche mit EMIMAc, welches im Spinnprozess verwendet und anschließend durch Destillation und Filtration „aufgearbeitet“ wurde, zeigte immense Entmischungen im UV/VIS-Spektrum und ausgeprägte Druckschwankungen in der kalorimetrischen Messung. Auch wenn Ionenaustauscher, Aktivkohle, Ruß, Nano-Silber oder Oxidische Verbindungen problemlos eingearbeitet werden können, ist bei thermischer Beanspruchung immer mit einer Absenkung der Onset-Temperaturen zu rechnen. Das Einmischen von Zweitpolysacchariden, wie Xanthan, Guarmehl, Johannesbrotkernmehl oder Xylan, wirkt sich günstig auf das Lösungssystem aus. Neben NaOH (pH-Wert 8) und Propylgallat (PG) wurde ein polymeres Stabilisierungssystem, welches Styrol-Divinyl-Copolymere enthält, an die chelatbildende iminodiessigsäure Gruppen bzw. Benzylamin gebunden sind, getestet. Es konnte ein sehr guter Stabilisierungseffekt nachgewiesen werden. Reißfestigkeit, Dehnung, Elastizitätsmodul und Schlingenreißfestigkeit können durch die oben erwähnten Parameter eingestellt werden.

Die Ursachen für eine Entmischung von Cellulose-Lösungen in ionischen Flüssigkeiten konnten benannt werden. Es ist möglich die gewonnen Erkenntnisse auf die Technologie modifizierter Cellulosefasern anzuwenden. Auf der Grundlage des beschriebenen, neuen Konzeptes wurde ein Kalorimeter mit integrierter Benard-Zelle konstruiert, das Hinweise für den Beginn von thermischen Aktivitäten in ihrem zeitlichen Ablauf wiedergibt und anwendbar macht. Auch adiabatische Messungen (DEWAR-Versuch) können zur empfindlichen Messung von Druckschwankungen herangezogen werden. Damit konnte eine an den Prozess angepasste Untersuchungsmethode etabliert werden.

Veröffentlichungen

Wendler F., Todi L.-N., Meister F. 2011. Thermostability of Imidazolium Ionic Liquids as Direct Solvents for Cellulose. Thermochemica Acta, eingereicht.

Patentanmeldungen

Wendler F., Kolbe A. 2010. Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern. DE 102010 050929, Anmeldung am 10.11.2010.

Wendler F., Konkin A., Kolbe A., Meister F. 2010. Verbesserung der thermischen Stabilität von Polysaccharidlösungen in ionischen Flüssigkeiten. DE 102010 052887, Anmeldung am 02.12.2010.

14.09.2011

Datum

Dipl.-Ing. Michael Mooz

Projektleiter

Dr. Bauer Geschäftsführer

Rechtsverbindliche Unterschrift

Sachbericht (Schlussbericht)

zum Verwendungsnachweis

zu FuE Vorhaben

Reg.-Nr.:	IW090046
FuE-Einrichtung:	Ostthüringische Materialprüfgesellschaft für Textil und Kunststoffe mbH
Titel:	UV/Vis-spektroskopische und kalorimetrische Stabilitätsuntersuchungen cellulosischer Spinnmassen in ionischen Lösungsmitteln
Projektlaufzeit:	01.10.2008 – 31.12.2010

Rudolstadt, den 14.09.2011

Name und Telefonnummer des Projektleiters: Dipl.-Ing. Michael Mooz, 03672 / 379221

Firmenstempel

Unterschrift des Projektleiters

rechtsverbindliche Unterschrift

1. Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens

Ausgangssituation: Die als *Lyocell* – Verfahren bekannte Verarbeitung von Cellulose besteht aus zwei Verfahrensschritten: (a) Lösen der Cellulose in *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMMO) zur Spinn- oder Lyocell-Lösung, (b) Verformen zu feinen Fäden, flächenhaften oder andersartig strukturierten Gebilden oder Formkörper [1]. Bei diesem auch als Aminoxid-Verfahren bezeichneten Prozess wird die Spinn- und Verfahrenssicherheit von den technologischen Anforderungen zur Vermeidung von spontanen Druckanstiegen weitestgehend beherrscht. Die Heftigkeit des Druckaufbaus kann ausreichend sein, um Anlagen zu zerstören und Personen zu gefährden. Die Spontaneität im Druckaufbau und dessen Energie werden mit der thermischen Instabilität von NMMO in Verbindung gebracht. Mit diversen Reaktionsmechanismen unterlegt, wurde diese Vorstellung in verschiedener Form als „Exothermie“ populär [2,3]. Die Instabilität der Lyocell-Lösungen hat hiernach schon ihren Ursprung im Löseprozess des *ternären Gemisches NMMO – H₂O – Cellulose* und setzt sich bis zum Verformungsprozess fort.

In einem vorausgehenden Projekt [4] fand das „Exothermie“-Konzept keine experimentelle Bestätigung. Die Prozesse Entmischung, Umwandlung und Zersetzung werden nur in ihrer Überlagerung erfasst und von der Pyrolyse überdeckt, entsprechend klein fallen dann die Unterschiede des Druck- und Temperaturanstieges aus. Instabilitäten, wie sie für Spinmassen üblich sind, werden dann von diesen Messgrößen überdeckt. Die Voruntersuchungen haben deutlich gemacht, dass die Prozesse der Entmischung, Oszillation und Zersetzung weitgehend ohne drastische Temperatur- und Druckänderungen verlaufen. Ein speziell konstruiertes und an den Prozess angepasstes Kalorimeter mit integrierter Benard-Zelle lieferte andere Hinweise für den Beginn von thermischen Aktivitäten – der Druckanstieg erfolgt ohne Temperaturerhöhung und ist ein *verfahrenstechnisches Problem* des ternären Gemisches selbst. Wenn die Wärmeleitfähigkeit einer von unten beheizten Flüssigkeitsschicht das thermodynamische Gleichgewicht nicht herstellt, gleicht ein fluides System seine Energiebilanz durch Konvektion aus.

An modifizierten wie unmodifizierten Spinmassen wurden bei Temperversuchen bei 130°C über 400 min zwei charakteristisch unterschiedliche Druckverläufe gefunden: ein deterministisch, zwingender und ein stochastisch, wahrscheinlicher. Beide Verläufe geschehen *ohne* Temperaturänderung, und sind nur von einem Übergangsbereich getrennt. Der Druckaufbau erfolgt spontan und ebenso dessen Absenkung. Bei längerer Versuchsdauer wechselt dieser Zustand in eine Oszillation über. Diese Erscheinungen machen eine Neubewertung von Stabilisierungskonzepten notwendig. Bisher wurde der Druckaufbau mit diversen Reaktionsmechanismen unterlegt und als „Exothermie“ popularisiert. Es ist aber ein verfahrenstechnischer Vorgang, der sich mit chemo-

physikalischen Mitteln der Stabilisierung beeinflussen lässt. Auf der Grundlage dieses neuen Konzeptes wurde ein Kalorimeter konstruiert, das diese Vorgänge in ihrem zeitlichen Ablauf wiedergibt und anwendbar macht. Den Druckverlauf der kalorimetrischen Messung einer 12%-igen Cellusolösung in NMMO zeigt Abb. 1 und macht zugleich die Problematik des Aminoxid-Verfahrens deutlich. In solchen Lösungen treten bei konstanter Temperatur (130°C) plötzliche Druckschwankungen auf.

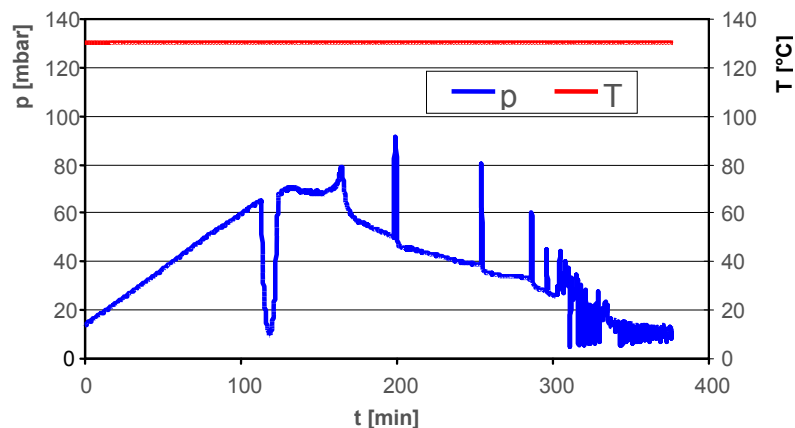


Abb. 1 Kalorimetrische Messung (Benard-Zelle): p/t- und T/t-Verläufe einer 12%-igen Cellusolösung in NMMO (130°C; 3,4 g Spinnmasse).

Selbst bei Untersuchungsbedingungen an der oberen Toleranzgrenze für Spinnlösungen, von 130°C und 400 min, gab es keine Anzeichen einer Exothermie. Temperaturen > 130°C führen zu Zersetzungsreaktionen, die von einer Temperatur- und Druckerhöhung in der Probe begleitet sein können, aber ohne die steilen Flanken des Druckanstiegs. Als Ergebnis des Vorhabens wurde die Sicherheit des Lyocell- Prozesses als verfahrenstechnisches Problem angesehen.

Bei Spinnlösungen ist es der *Gradient der Oberflächenspannung* über das Temperaturgefälle, der im dünnen Bereich einer Schicht mit freier Oberfläche die Konvektion in Gang setzt. In der Folge geht aus der statischen Schichtung eine vorhersagbar strukturierte, stationäre Strömung hervor, die über eine periodisch instationäre Zwischenform schließlich *chaotisch* verläuft. Mit der Aufnahme von latenter Wärme, durch das Verdampfen von Lösungsmittel an der Oberfläche, kehrt das System in das thermodynamische Gleichgewicht zurück, teilweise mit einem explosionsartigen Druckverlauf. Dieser Vorgang gehört zur nichtlinearen Dynamik und ist unvorhersagbar! Damit bestätigt er die Komplexität von Stabilisierungsmaßnahmen. In sehr aktuellen Studien von Lindman et al. [5] und Bergensträhle et al. [6] werden Entmischungserscheinungen mit Konformationseffekten der Polymerketten in Zusammenhang gebracht. Bei höheren Temperaturen verändern sich die

Anordnungen um die C-C-Bindungen in Richtung hydrophober Wechselwirkungen. Folglich wird die Löslichkeit in einem polaren Lösungsmittel verringert. Diese als *Amphiphilie* diskutierte Eigenschaft der Cellulose ist somit eine weitere Ursache für Entmischungen und unterstützt das Konzept des Projektes.

Während bei Normaltemperatur die Polymerketten als *amorphe* Knäuel in Lösung vorliegen, ändert sich bei Temperaturen von 130°C z. T. deren molekulare Architektur zu lokalen, isotropen, visuell sichtbaren, *teilkristallinen* Zentren, in denen nebeneinander amorphe und kristalline Bereiche vorliegen. Eine Polymerkette überdeckt dabei sowohl den kristallinen als auch den amorphen Bereich. Dabei kann die Viskosität der Spinnmassen über eine verfahrenstechnische Grenze ansteigen.

Ohne Orientierung bleiben die Kristallite isotrop verteilt. In der Spinn Düse und während der Verstreckung im Spinnkanal werden die Polymerketten zur teilkristallinen, anisotropen (orientierten, homogenen) Überstruktur des Fadens ausgerichtet, wie sie oft im Festzustand von Polymeren vorliegt. In UV/VIS-spektroskopischen und kalorimetrischen Stabilitätsuntersuchungen sollen diese Umlagerungen und deren Auswirkungen auf den Spinnvorgang untersucht werden.

Zielsetzung: Aus oft nicht erkennbaren Ursachen wird die Sicherheit der Verformung und die des Verfahren herabgesetzt. Es gehört zu den Eigenschaften *ionischer Flüssigkeiten (ILs)*, dass sie in ihrem Verhalten zur Cellulose weniger Entmischungen zeigen und chemisch stabiler sind. Für die Experimente wird die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIMAc) als Standardlösungsmittel verwendet. Davon unberührt bleibt die oben beschriebene Konvektion auch weiterhin Gegenstand von Untersuchungen. Sicher trägt zu dieser Stabilität auch das *binäre Gemisch Cellulose – EMIMAc* bei. Hinsichtlich der Verfahrens- und Spinnsicherheit und der Vielschichtigkeit von *Entmischungen* und *Umlagerungsprozessen* zwischen Cellulose und Lösungsmittel einerseits, und verschiedenen, möglichen *Überstrukturen* der Polymerketten andererseits, besteht die Zielstellung in einem geeigneten Prüfverfahren zur Stabilitätsuntersuchung von Cellulose/EMIMAc- Lösungen. Folgende Schwerpunkte sollen bearbeitet werden:

- UV/VIS-spektroskopische und kalorimetrische Untersuchungen zu spontanen Druckanstiegen in Spinnlösungen,
- Verbesserung der Verfahrens- und Spinnsicherheit,
- Bestimmung der Ursachen der Entmischung,
- Anwendung der Erkenntnisse auf die Technologie modifizierter Cellulosefasern
- Etablierung einer an den Prozess angepassten Untersuchungsmethode.

2. Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

Die Verfahrenssicherheit, der Schutz vor Korrosion und die Viskosität der Spinnmassen sind die wichtigsten Parameter bei der Auswahl von ionischen Flüssigkeiten. Insbesondere EMIMAc eignet sich für die Verspinnung von Cellulose, da Konzentrationen bis 25% angewendet werden können und die Korrosion bei den üblicherweise herrschenden Prozesstemperaturen (bis ca. 120°C) unbedenklich ist [7]. Selbst bei hohen Temperaturen weisen die Lösungen eine ausgezeichnete Stabilität und einen geringen hydrolytischen Abbau auf. Während der Projeklaufzeit wurden dazu folgende Untersuchungen getätigt:

Nachdem im ersten Projektabschnitt orientierende Messungen zum Entmischungs- und zum Löseprozess getemperter Spinnlösungen mit hoher Mischungsenthalpie $\Delta_M H$ und hoher Mischungsentropie $\Delta_M S$ durchgeführt wurden, konzentrierten sich die Arbeiten im zweiten Abschnitt auf weitere kalorimetrische und UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen zu den Schwerpunkten Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Entmischungsprozesse. Weiterhin wurden die Einflüsse des Wasser-Gehalts, des Lösungsmittels (Reinheit), von Additiven und Stabilisatoren näher beleuchtet.

2.1 Experimentelles

Die Herstellung der Cellulose-Lösungen in NMMO und ILs erfolgten in einem Lösungsreaktor und in der Pilotspinnanlage des Technikums am TITK. Nähere Einzelheiten wurden in anderen Projekten detailliert vorgestellt und veröffentlicht [3]. Auch die UV/VIS-spektroskopischen und kalorimetrischen Messungen wurden ausführlich beschrieben [3]. Die Benard-Zelle wurde im Vorgänger-Projekt erläutert [4]. Die adiabatischen Messungen erfolgten mittels SEDEX-Messzelle (Fa. SYSTAG/CH) unter Verwendung eines 500 ml-DEWAR-Gefäßes. Die Molmassenverteilungen wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) mit dem GPCmax VE-2001, Fa. Viscotec gemessen. Die Messung des EMIM+-Kations wurde mit Massenspektrometrie (ESI+ SIM mode MS) durchgeführt.

2.2 Einfluss des Wassers

In der Vorphase der zeitabhängigen Untersuchung verdampfen sowohl Reste an Lösungsmittel als auch Zersetzungsprodukte, gefolgt von stochastischen Druckspitzen, bei denen die Cellulose nicht mehr in Lösung bzw. in Kosolvenz von NMMO/H₂O in Lösung gehalten werden kann. Die Kosolvenz ist eine Eigenschaft von Polymeren, die sich nur im bestimmten Verhältnis eines Mischlösungsmittels lösen, in seinen Einzelkomponenten aber unlöslich bleibt. Bezüglich EMIMAc kann theoretisch nicht von einem Mischlösungsmittel ausgegangen werden, da das Wasser, welches zur Quellung der Cellulose im Gemisch mit EMIMAc im Verhältnis 75/25 (v/v) verwendet wird, während der Lösungsherstellung über die

Vakuumdestillation entfernt wird. Aus Literaturstudien ist bekannt, dass beim Lösen von Cellulose völlige Wasserfreiheit angestrebt wird und die Anwesenheit von Wasser als störend empfunden wird [8]. Messungen mittels Karl-Fischer-Titration zeigten jedoch, dass der Restwassergehalt in den Spinnlösungen zwischen 3 und 8% liegt.

Zur Untersuchung des Einflusses von Wasser auf den Lösungszustand von Cellulose in EMIMAc wurden Lösungen mit (EMIMAc/H₂O 75/25 v/v) und ohne Wasser hergestellt und anschließend stufenweise auf 160°C (von 110-160°C nach je einer Stunde Erhöhung um 10 K) getempert. Ohne Wasser ist eine stärkere Chromophorenbildung zu verzeichnen wie die UV/VIS-Spektren in Abb. 2 zeigen. Auch die Zersetzung des Lösungsmittels (Verlust an EMIM⁺) schreitet schneller voran (Abb. 3). Der Abbau der Cellulose zeigt sich im verminderten durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP), der in der wasserfreien Lösung stärker abnimmt (Abb. 4). Es kann hier festgestellt werden, dass das Wasser im ersten Löseschritt als Quellmedium dient, zur Unterstützung der Diffusion des eigentlichen Lösungsmittels in den Cellulosekörper, wie auch zur Aufrechterhaltung des Wasserstoffbrücken-Netzwerks von Cellulose und EMIMAc.

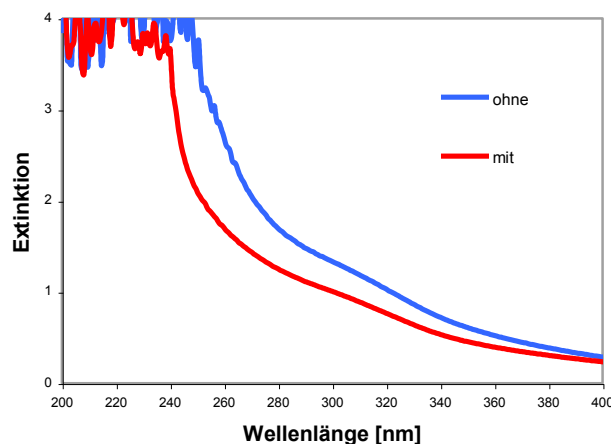


Abb. 2 UV/VIS-spektroskopische Messung einer 9%-igen Cellulose-Lösung in EMIMAc/H₂O (75/25) (mit) und EMIMAc (ohne) nach Temperung bis 160°C.

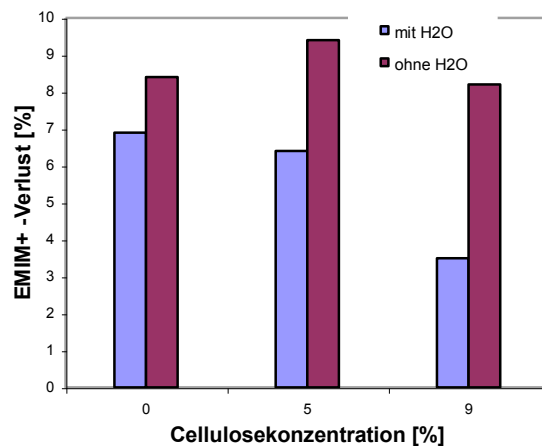


Abb. 3 Stabilität von EMIMAc (Verlust an EMIM+) in Abhängigkeit der Cellulosekonzentration von Lösungen in EMIMAc/H₂O (75/25) (mit) und EMIMAc (ohne) nach Temperung bis 160°C.

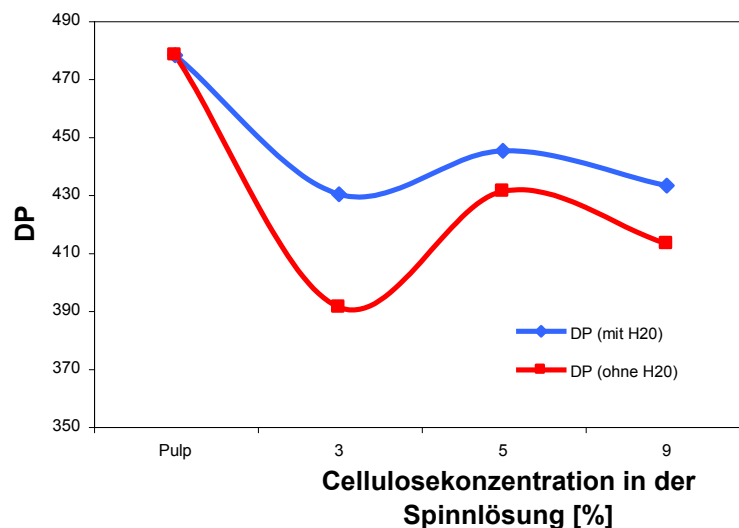


Abb. 4 DP in Abhängigkeit von der Cellulosekonzentration in Lösungen in EMIMAc/H₂O (75/25) (mit) und EMIMAc (ohne) nach Temperung bis 160°C (Pulp: Ausgangszellstoff).

2.3 Einfluss der Cellulosekonzentration

Rheologische Untersuchungen ergaben für Cellulose/EMIMAc-Lösungen den gleichen logarithmischen Zusammenhang der Nullscherviskosität mit der Cellulosekonzentration wie er auch in NMMO-Lösungen gefunden wurde (Abb. 5). Der Vorteil von EMIMAc gegenüber ionischen Flüssigkeiten mit Chlorid als Anion und längerer Seitenkette im Kation wie auch NMMO liegt in den geringeren Viskositäten [7]. Dadurch kommt es auch bei höheren Konzentrationen (> 20%) zu einem verbesserten Lösungszustand mit einem größeren Lösungsfenster. Entmischungen werden unterdrückt.

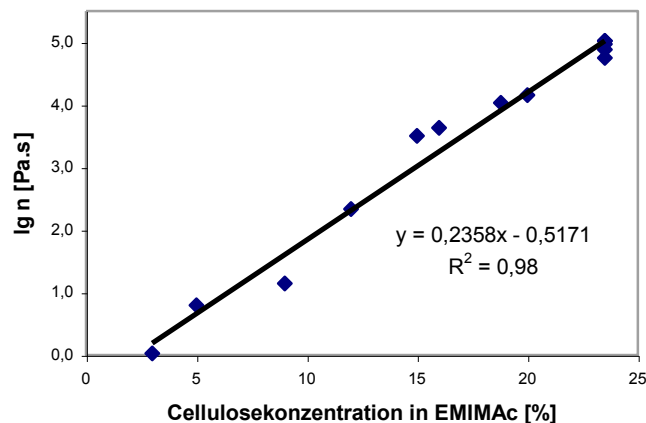


Abb. 5 Abhängigkeit der Nullscherviskosität ($\lg \eta$) von der Cellulosekonzentration in EMIMAc.

Spinnlösungen unterschiedlicher Cellulosekonzentration, im Lösungsreaktor entsprechend des Temperatur-Zeit-Regimes (40-90°C, 4 h) hergestellt, wurden auf ihre thermische Stabilität spektroskopisch und kalorimetrisch untersucht. UV/VIS-spektroskopische Messungen lassen erkennen, dass sich direkt nach Herstellung der Spinnlösung die Cellulosekonzentration nur gering auf die Spektrenform auswirkt, jedoch nach einer zweistündigen Temperungszeit der Lösungen sind bei 150°C signifikante Unterschiede zu erkennen (Abb. 6,7). Ab Konzentrationen von 9% sind bei 300 und 350 nm Schultern zu erkennen, die sich bei 20% verstärken.

Zur Untersuchung des Langzeitverhaltens wurden Extinktions-Zeit-Kurven von Lösungen unterschiedlicher Konzentration bei 130°C und 400 nm aufgenommen (Abb. 8). Im unteren Konzentrationsbereich sind nur geringe Erhöhungen der Extinktion zu verzeichnen. Erst ab 20% verschiebt sich der Beginn der Extinktion von ca. 0,1 zu 0,4 bzw. der Endwert von 0,4 zu 0,8. In allen Fällen sind die Kurvenverläufe als moderat zu beschreiben, ein exponentieller Anstieg, wie er bei Lösungen mit NMMO beobachtet wurde, konnte nicht beobachtet werden [3].

Molmassenverteilungsuntersuchungen mittels GPC zeigen eine Abnahme der Molmasse mit der Temperatur (Abb. 9). Dabei zeigen die Lösungen mit geringerer Cellulosekonzentration einen wesentlich stärkeren Abbau. Möglicherweise sind die Celluloseketten in den niedrigkonzentrierten Lösungen freier beweglich und dadurch von reaktiven Zwischenprodukten leichter angreifbar.

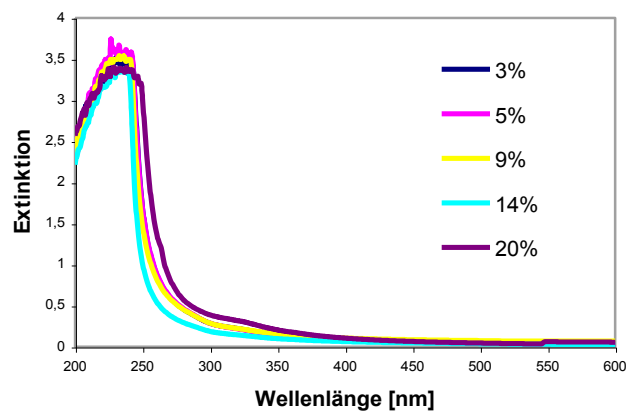


Abb. 6 UV/VIS-Spektren von Cellulose/EMIMAc-Lösungen unterschiedlicher Konzentration, vermessen direkt nach Lösungsherstellung.

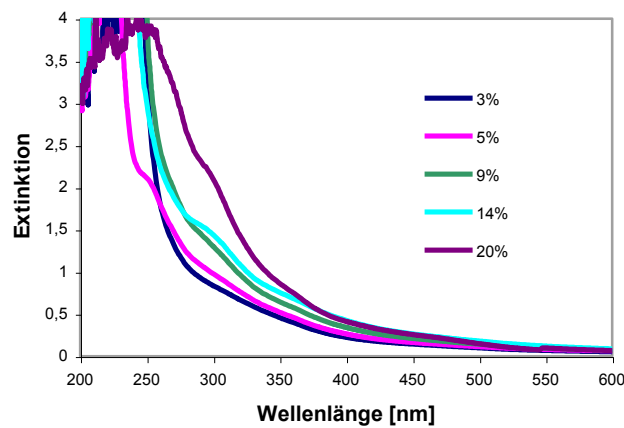


Abb. 7 UV/VIS-Spektren von Cellulose/EMIMAc-Lösungen unterschiedlicher Konzentration, vermessen nach einer Temperung von 150°C über 2 h.

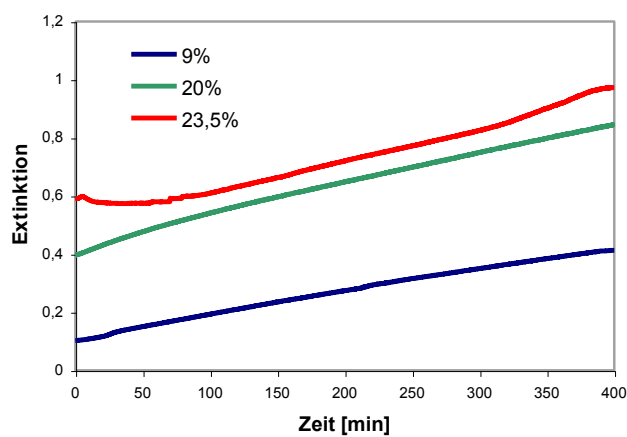


Abb. 8 Extinktions-Zeit-Kurven von Cellulose/EMIMAc-Lösungen unterschiedlicher Konzentration. Temperatur 130°C, λ 400 nm.

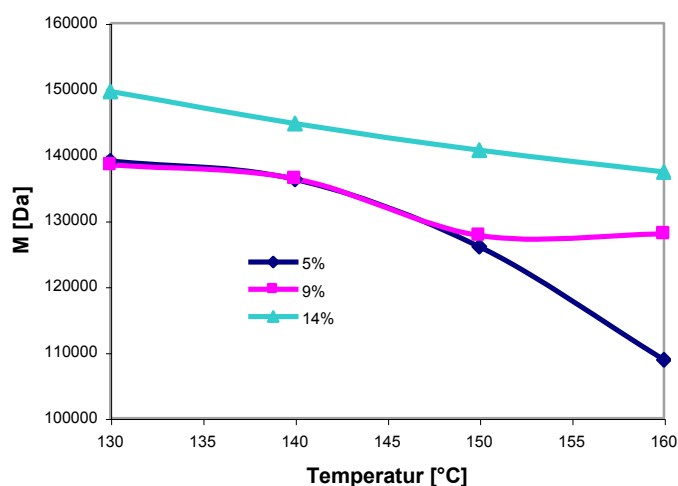


Abb. 9 Molmassen von Cellulose/EMIMAc-Lösungen unterschiedlicher Konzentration in Abhängigkeit von der Lagerungstemperatur, gemessen mittels GPC.

Thermische Untersuchungen der Cellulose/EMIMAc-Lösungen mittels Miniautoklav weisen Onset-Temperaturen auf, die nur minimal unterhalb der des reinen EMIMAc liegen aber ca. 35 K über denen von NMMO und Cellulose/NMMO-Lösungen (Tab. 1).

Tab. 1 Onset-Temperaturen von NMMO, EMIMAc und Cellulose-Lösungen in NMMO und EMIMAc.

Cellulosekonzentration [%]	Lösungsmittel	Onset-Temperatur [°C]
0	NMMO	163
12		146
0	EMIMAc	181
9		183
12		180
15		178
18		177
20		175
23,5		176

2.4 Einfluss der Temperatur

Zur genaueren Untersuchung des Lösungszustandes wurden frisch hergestellte Cellulose/EMIMAc-Lösungen mit einem Polarisationsmikroskop bei Raumtemperatur betrachtet. Bei höherprozentigen Lösungen (> 20%) konnten in Analogie zu NMMO-Lösungen anisotrope Strukturen erkannt werden (Abb. 10), die auch als flüssig-kristallines Verhalten in der Literatur diskutiert werden [9,10]. Zur näheren Charakterisierung wurden

Viskositätsmessungen mit verschiedenen Temperaturen aber bei einer konstanten Scherrate ($0,5 \text{ s}^{-1}$) durchgeführt. Im Normalfall ergibt der Arrhenius-Plot eine lineare Abhängigkeit. Eine Änderung des Anstiegs indiziert ein verändertes Fließverhalten, d. h. ein Übergang vom anisotropen in einen isotropen Zustand. In Abb. 11 zeigen die Lösungen $> 20\%$ Cellulose einen Phasenwechsel bei 76 bzw. 81°C . Es muss hier betont werden, dass Inhomogenitäten durch ungelöste Cellulosepartikel, Mikrophasenseparationen (abhängig von der Cellulosekonzentration und Temperatur), DP der Cellulose und Wassergehalt entstehen können. Mit steigender Temperatur wird diese Anisotropie unterdrückt, um dann im weiteren Temperaturverlauf in oszillierende Entmischungen (im Falle des NMMO) überzugehen, wie oben diskutiert.

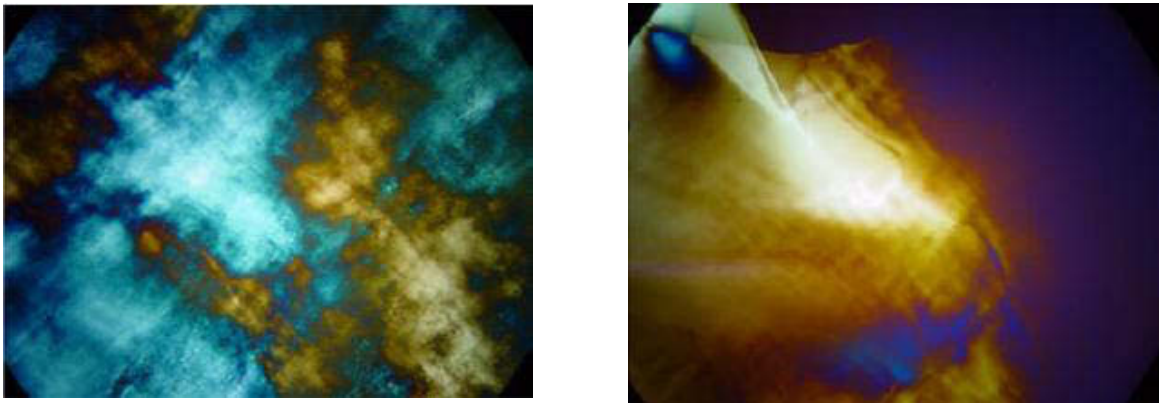


Abb. 10 Mikroskopische Aufnahmen mittels Polarisationslicht von Celluloselösungen in NMMO (16,5%), links, und EMIMAc (24,9%), rechts.

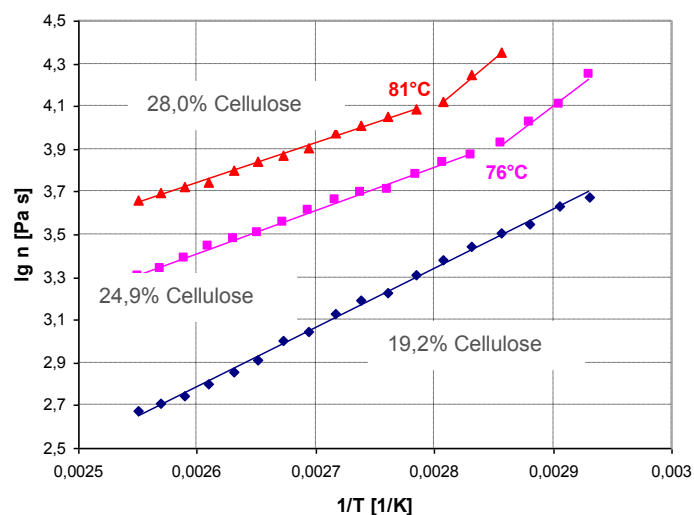


Abb. 11 Viskositätsmessung von Cellulose/EMIMAc-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen mit einer Scherrate von 0.5 s^{-1} (Arrhenius plot).

Die oben beschriebenen Cellulose/EMIMAc-Lösungen mit Konzentrationen von 3-14% wurden einer weiteren thermischen Belastung ausgesetzt. Nach Herstellung im Lösungsreaktor wurde die Temperatur in Stufen jeweils nach 30 min um 10 K erhöht. In den UV/VIS-Spektren einer 3%-igen Lösung ist ab ca. 140°C eine Chromophorenbildung zu erkennen, die sich bei 150°C mit einer Schulter bei ca. 300 nm verstärkt (Abb. 12). Bei dieser Temperatur besitzt die Lösung visuell eine stark braune Verfärbung, die sich bei 160°C zu dunkelbraun bis schwarz entwickelt. Bei letzterer erscheinen in Spektrum bei 350 und 450 nm Absorptionsbanden. Das Spektrum des reinen Lösungsmittels zeigt oberhalb 250 nm nur eine sehr geringe Absorption. Deutlicher ist die Schulter bei 10%-igen Lösungen zu erkennen (Abb. 13). Folglich wurden die dazugehörigen Extinktions-Zeit-Spektren bei 315 nm aufgenommen (Abb. 14). Schon ab 130°C zeigt sich hier ein beträchtlicher Extinktionsanstieg von ca. 0,1 bis 2, der sich bei 140°C zu einem exponentiellen Anstieg entwickelt.

Schlussfolgernd kann ausgesagt werden, dass in Cellulose/EMIMAc-Lösungen mit Konzentration ab ca. 10% und ab ca. 130°C Zersetzungsreaktionen stattfinden.

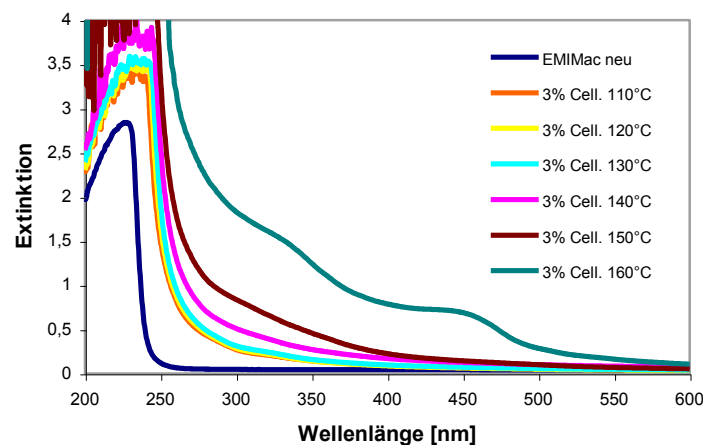


Abb. 12 UV/VIS-Spektren von EMIMAc und einer 3%-igen Cellulose/EMIMAc-Lösung, die stufenweise auf 160°C getempert wurde (Erhöhung der Temperatur nach jeweils 30 min).

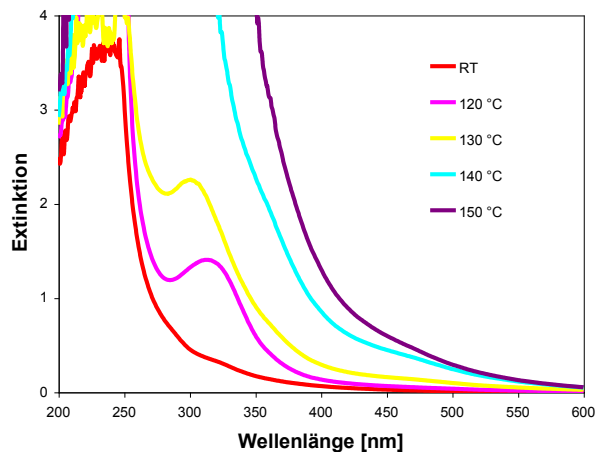


Abb. 13 UV/VIS-Spektren von EMIMAc und einer 10%-igen Cellulose/EMIMAc-Lösung, die stufenweise auf 150°C getempert wurde (Erhöhung der Temperatur nach jeweils 30 min).

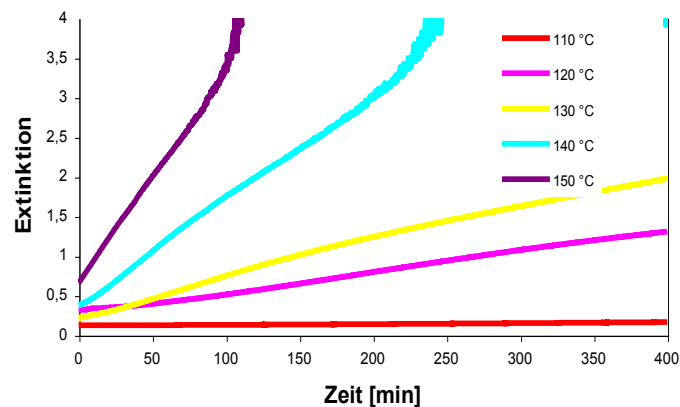


Abb. 14 Extinktions-Zeit-Spektren einer 10%-igen Cellulose/EMIMAc-Lösung, die stufenweise auf 150°C getempert wurde (Erhöhung der Temperatur nach jeweils 30 min).

Auch der Druckverlauf bzw. Druckanstieg (dp/dt) kann weitere wertvolle Hinweise auf das Gefährdungspotential von Spinnlösungen geben (Abb. 15). Während die Cellulose/NMMO-Lösung bei ca. 160°C einen starken Druckanstieg gefolgt von einem sofortigen Abfall und einem wiederholtem Anstieg bis zur Cellulosezersetzung zwischen 220 und 250°C zeigt, besitzt die Cellulose/EMIMAc-Lösung eine sigmoidal verlaufende Druckkurve. Nur einen geringen Druckanstieg zeigt das reine Lösungsmittel. Die numerischen, maximalen Druckanstiege sind in Tab. 2 aufgelistet. Im Vergleich zum NMMO wird die Exothermie der EMIMAc-Lösungen nur von einem moderaten Druckanstieg begleitet. Auch hier erhöht die Zugabe von Cellulose zur IL die thermische Aktivität.

Interessant erscheinen die Ergebnisse der Messung der Reaktionsenthalpien. NMMO und die Cellulose/Lösungen in NMMO besitzen eine ausgeprägte exotherme Zersetzung mit Werten von 1200 bis 1500 J/g. Im Gegensatz dazu zersetzen sich die ILs *endotherm* [11]. Jedoch bei Zugabe von Cellulose kommt es zu Reaktionen, die *exotherm* verlaufen (Tab. 3) [12]. Auch wenn die Reaktionsenthalpien im Faktor 4 unter denen der NMMO-Lösungen liegen, ist mit vermehrten thermischen Aktivitäten in Cellulose/IL-Lösungen zu rechnen, die bei der Auslegung von technischen Reaktoren unbedingt zu berücksichtigen sind. Chromophorenbildung, Druckaufbau und Wärmefreisetzung sind wichtige Parameter der Sicherheitstechnik.

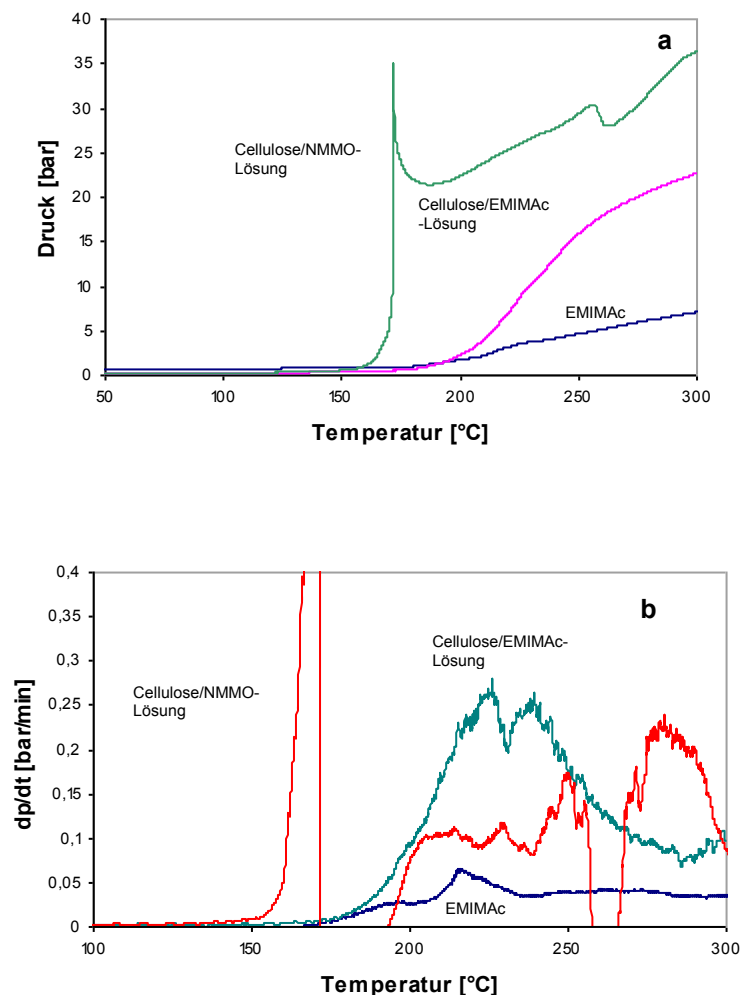


Abb. 15 Dynamische Messungen mittels Reaktionskalorimeter (Miniautoklav) von EMIMAc, einer 23,5%-igen Cellulose/EMIMAc-Lösung und einer 12%-igen Cellulose/NMMO-Lösung. Abhängigkeit des Druckes (**a**) und des Druckanstiegs von der Temperatur (dp/dt, **b**).

Tab. 2 Maximale Druckanstiege (dp/dt) von NMMO, ILs und verschiedenen Cellulose-Lösungen in NMMO und ILs, gemessen mittels Reaktionskalorimetrie. n = 5, SD = 0,03 bar/min.

Lösung/Lösungsmittel	Druckanstieg [bar/min]
NMMO	4,76
EMIMAc	0,066
BMIMAc	0,055
EMIMCl	0,147
BMIMCl	0,090
EDMIMCl	0,138
BDMIMCl	0,108
EMIMTfO	0,162
EMIMAc, recycled	0,258
12% Cellulose in NMMO	52
12,5% Cellulose in BMIMCl	0,464
23,5% Cellulose in EMIMAc, neu	0,468
23,5% Cellulose in EMIMAc, recycled	0,552
23,5% Cellulose in EMIMAc, gebraucht *	0,601

* nach Verwendung im Spinnprozess (Technikum), unbehandelt

Tab. 3 Reaktionsenthalpien von verschiedenen ILs und Cellulose/IL-Lösungen, gemessen mittels Reaktionskalorimetrie. n = 3, SD = 10 J/g.

Lösung/Lösungsmittel	Enthalpie [J/g]
EMIMAc	-419
BMIMAc	-280
BMIMCl	-78 *
BDMIMCl	-63
EMIMCl	-10
EDMIMCl	< 10
EMIMTfO	< 10
EMIMAc, recycled	42
12,5% Cellulose in BMIMCl	163
23,5% Cellulose in EMIMAc, neu	196
23,5% Cellulose in EMIMAc, recycled	271
23,5% Cellulose in EMIMAc, gebraucht **	350

* Literaturwert: 66 J/g [11]

** nach Verwendung im Spinnprozess (Technikum), unbehandelt

Weitere thermische Untersuchungen wurden mit einer adiabatischen Messzelle (DEWAR-

Versuch) durchgeführt. Durch die wesentlich höhere Probeneinwaage von 300 g (Miniautoklav 2 g) können in einer temperaturkonstanten Umgebung (isoperibol, 110°C) minimale Druckschwankungen und -anstiege sehr empfindlich detektiert werden. Eine unstabilierte 11%-ige Cellulose-Lösung in NMMO zeigt über die gesamte Versuchsdauer von 96 h nur einen sehr geringen Druckanstieg von ca. 20 – 100 mbar (Abb. 16). Wie schon in der Bernard-Zelle gezeigt, kann hier ebenso ein oszillierender Druckverlauf detektiert werden. Eine Exothermie kann nicht nachgewiesen werden. Bei der Messung einer 14%-igen Cellulose/EMIMAc-Lösung liegt der Druckverlauf noch unter der Kurve der NMMO-Lösung, eine Steigung kann hier nicht erkannt werden. Hier zeigt sich wieder die vergleichsweise hohe thermische Stabilität der ILs.

Zum Vergleich wurde der Versuch mit der 11%-igen Cellulose/NMMO-Lösung wiederholt, jedoch mit einer Umgebungstemperatur von 130°C (Abb. 17). Wie zu erwarten kommt es zu einer Exothermie, schon nach ca. 12 h. Interessant ist, dass bevor die Probentemperatur die Umgebungstemperatur übersteigt, der Druck schon vorher langsam ansteigt. Dies zeigt sich auch sehr deutlich in den Ableitungskurven, wobei die dp/dt -Kurve früher als die dT/dt -Kurve zu steigen beginnt. Damit werden die o. a. Ausführungen bezüglich des Beginns thermischer Aktivitäten unterstützt, d. h. ein Druckanstieg erfolgt schon vor einer merklichen Temperaturerhöhung.

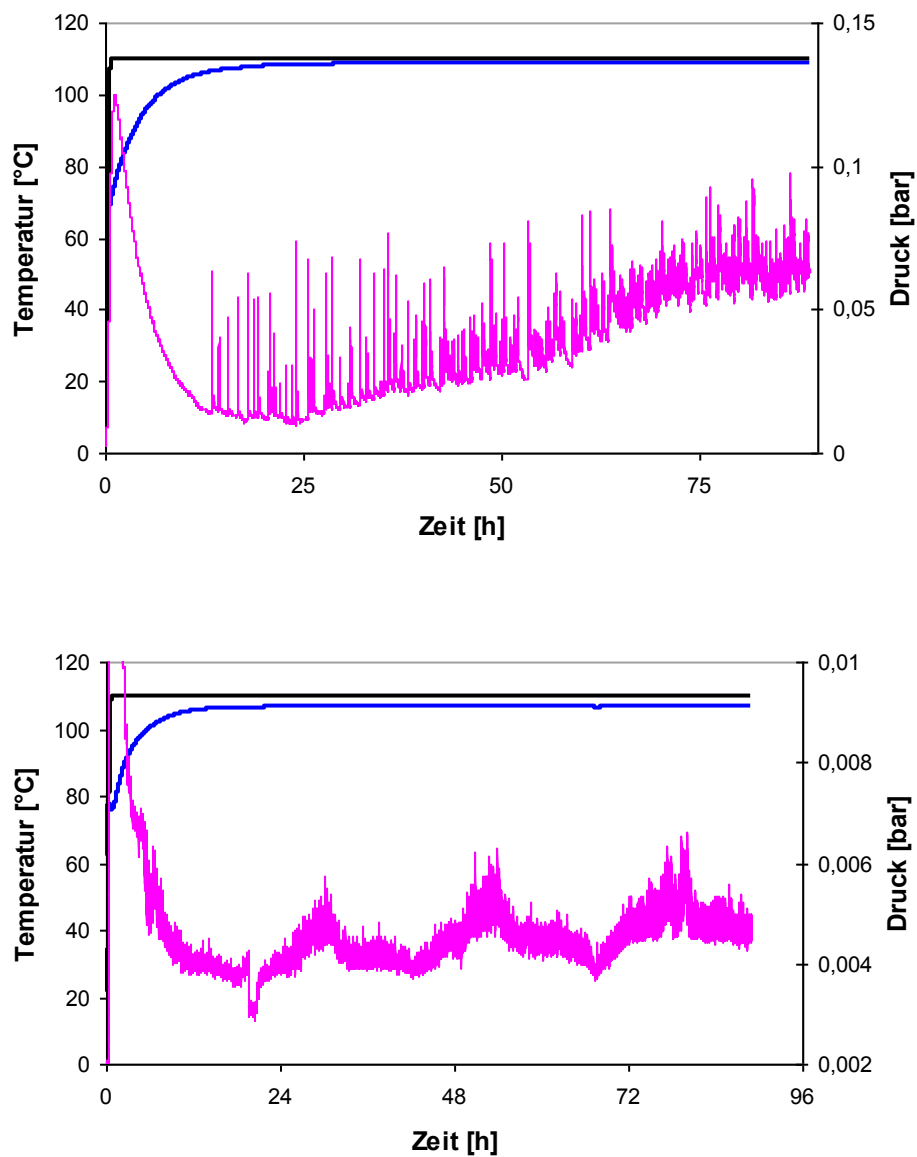


Abb. 16 Isoperibole Langzeit-Messungen (Umgebungstemperatur 110°C) mittels adiabatischem DEWAR-Versuch einer 11%-igen unstabilisierten Cellulose/NMMO-Lösung (oben) und einer 14%-igen Cellulose/EMIMAc-Lösung (unten).

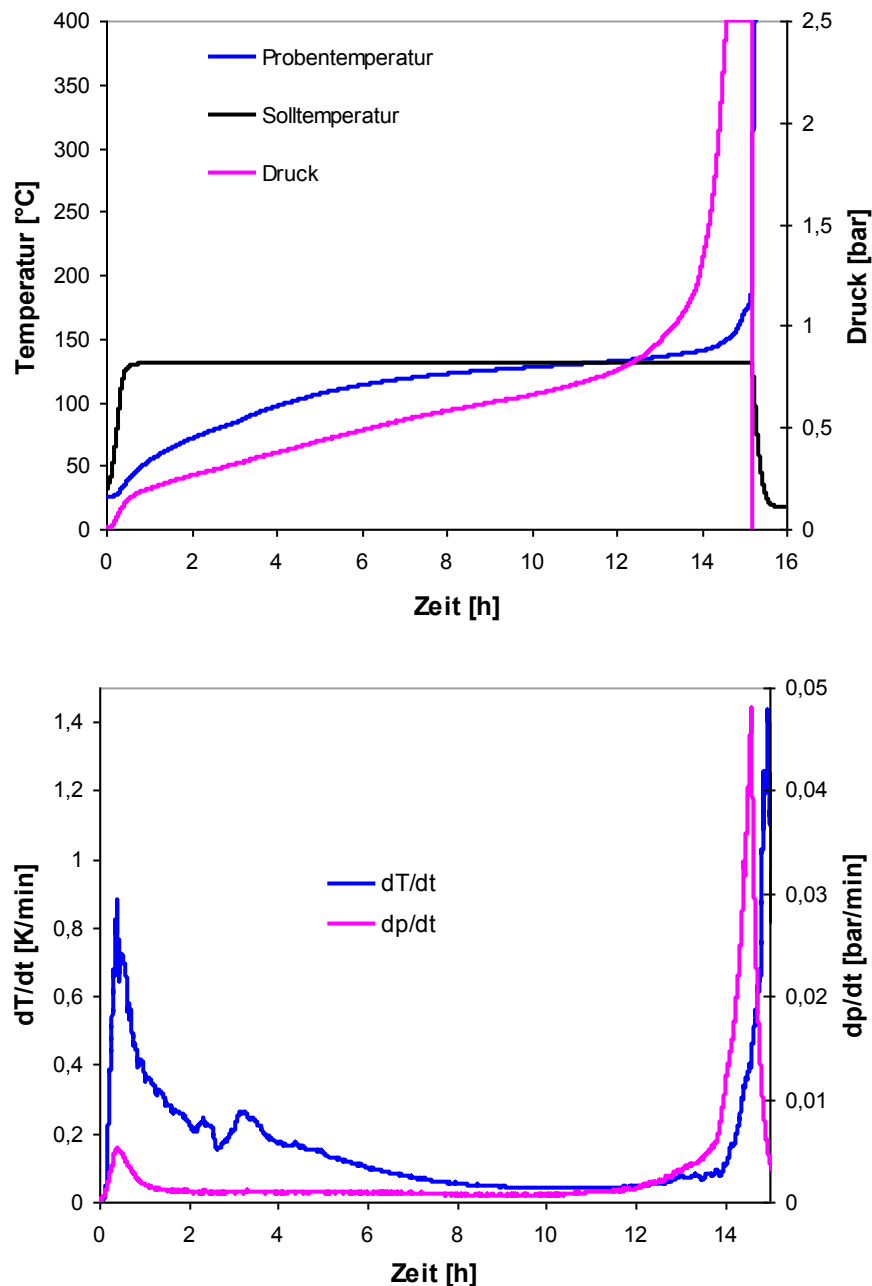


Abb. 17 Isoperibole Langzeit-Messungen (Umgebungstemperatur 130°C) mittels adiabatischem DEWAR-Versuch einer 11%-igen Cellulose/NMMO-Lösung. Druck und Temperatur (oben), dp/dt und dT/dt (unten).

2.5 Einfluss der Reinheit des Lösungsmittels

Die bisherigen Messungen zeigen, dass bei Verwendung des Lösungsmittels EMIMAc als Neuprodukt und unter normalen Prozessbedingungen ($T < 110^{\circ}\text{C}$) keine Entmischungserscheinungen auftreten und somit eine hohe thermische Sicherheit besteht. Deshalb wurden Versuche mit EMIMAc-Chargen unternommen, die aus dem technischen

Herstellungsprozess kommen und einer Aufreinigung unterzogen wurden. Die Aufarbeitung des Lösungsmittels betrifft sowohl die Abtrennung fester Bestandteile (Cellulose- und Additivpartikel) über eine Filtration als auch das Aufkonzentrieren der wässrigen Lösung durch Destillation unter Vakuum bei ca. 60°C, so dass die ionische Flüssigkeit erneut als Lösungsmittel eingesetzt werden kann.

In Abb. 18 ist die Extinktions-Zeit-Kurve einer 12%-igen Cellulose/EMIMAc-Lösung dargestellt, die mit aufgearbeitetem EMIMAc hergestellt wurde. Im Vergleich zur Lösung mit EMIMAc als Neuprodukt ist bereits nach wenigen Minuten ein steiler Anstieg der Extinktionskurve zu erkennen. Ab ca. 80 min tritt eine Abnahme der Extinktion auf mit nachfolgenden weiteren Schwankungen in beide Richtungen. Diese Kurve ist vergleichbar mit der oszillierenden Druckkurve aus Abb. 1. Wie chromatographische Untersuchungen zeigten [13,14], kommt es neben dem EMIM⁺-Verlust, wie im Abschnitt 2.2 gezeigt, ebenso zur Verringerung des Acetat-Gehaltes im Lösungsmittel nach der Destillation. Das ionische Gleichgewicht von EMIM⁺ und Acetat⁻ wird gestört, das Lösungsmittel besitzt nicht mehr die Lösungsqualität des Ausgangsproduktes, d. h. die Cellulose kann nicht mehr in Lösung gehalten werden. Hier liegen weitere Ansatzpunkte dieses Projektes, insbesondere in der Verfolgung dieser Erscheinungen in der kalorimetrischen Zelle. Die Aufarbeitung von ionischen Lösungsmitteln zur Wiederverwendung im technischen Löseprozess ist Gegenstand eines weiteren Projektes [14]. Die Druckanstiegskurven zeigen ein ähnliches Bild – auf- und absteigender Verlauf der Kurve des recycelten EMIMAc (Abb. 19).

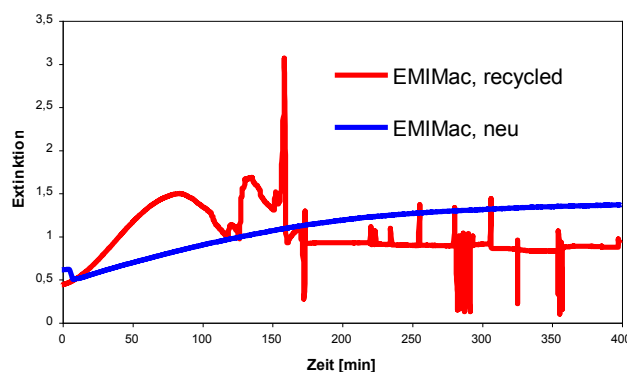


Abb. 18 Extinktions-Zeit-Kurven von 12%-igen Cellulose/EMIMAc-Lösungen bei Verwendung von EMIMAc als Neuprodukt (neu) und aufgearbeitet durch Filtration/Destillation (recycled). Temperatur 130°C, λ 400 nm.

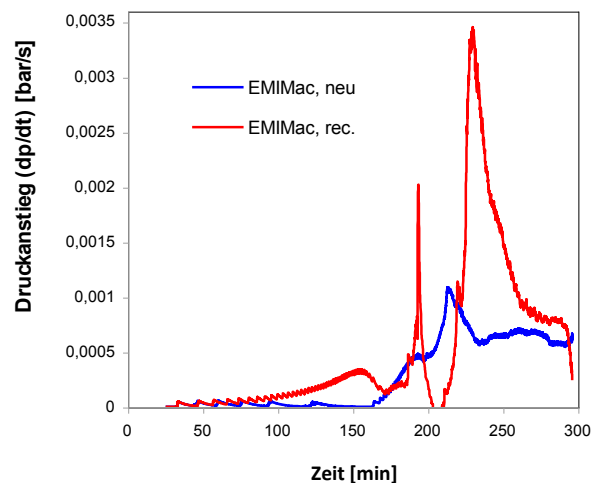


Abb. 19 Druckanstiegskurven (Miniautoklav) von 12%-igen Cellulose-Lösungen bei Verwendung von EMIMAc als Neuprodukt (neu) und aufgearbeitet durch Filtration/Destillation (rec.).

Neben organischen Verunreinigungen wurden auch die Metalle in EMIMAc und Cellulose/EMIMAc-Lösungen gemessen. Da diese Untersuchungen Gegenstand eines weiteren Projekts sind, soll nur kurz erwähnt werden, dass die Metalle Zn, Cu, Fe, Ni und Pb in höheren Konzentrationen enthalten sind (mg/l-Bereich) [13]. Nähere Studien konnten belegen, dass Fe zersetzend auf die Lösungen wirkt, d. h. ähnlich der NMMO-Zersetzung [2]. Das Element Cu zeigt jedoch im Gegensatz zum NMMO-Prozess eine stabilisierende Wirkung. Der Lösungszustand ist verbessert (höherer Elastizitätsmodul) bei gleichbleibender Faserqualität [15].

2.6 Einfluss von Additiven

Die Wirkungen verschiedener funktioneller Additive auf die Thermostabilität von Cellulose-Lösungen sowohl aus NMMO als auch aus ILs wurde am TITK intensiv untersucht [16-18]. Es sollen hier nur kurz die Bezüge zur Entmischung von Lösungen besprochen werden, wie sie im Falle von NMMO-Lösungen festgestellt wurde, jedoch nicht bei EMIMAc-Lösungen.

Die Modifizierung mit einem schwach sauren Ionenaustauscher bewirkt eine erhebliche Instabilität der Lösung (Abb. 20). Aus spektroskopischen Untersuchungen war im Extinktions-Zeitverhalten ein autokatalytischer Verlauf erkennbar. Die Unterschiede zu einer unmodifizierten Spinnlösung bestehen in der sofortigen Bildung einer roten Substanz, die sich ringförmig von einem lokalen Reaktionszentrum ausgehend ausbreitet und eine spontan einsetzende Entmischung bewirkt. Auslöser ist vermutlich eine polare Verbindung, die sich wegen ihrer schnellen Ausbreitung gut in NMMO löst und die Wasserstoff-Brückenbindungen

zwischen Cellulose und NMMO nachhaltig stört und dadurch eine Entmischung bewirkt, d. h. aus der Farbgebung lassen sich schon Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf ziehen.

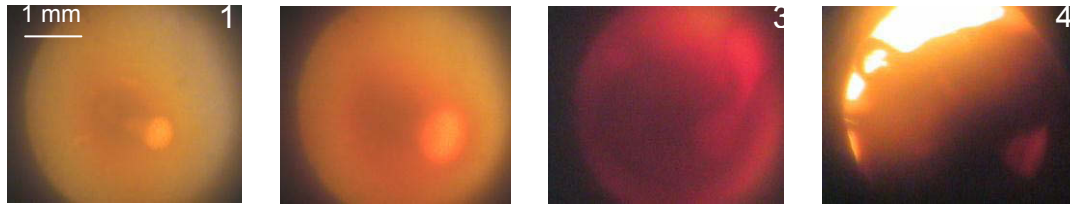


Abb. 20 Photosequenzen mikroskopischer Aufnahmen von Raum-Zeit-Strukturen während des Temperns einer Ionenaustauscher-modifizierten Lyocell-Lösung. Zeitliche Abfolge der Aufnahmen im Abstand 3 bis 10 min. Temperatur 140°C, Vergrößerungsfaktor 1,6.

In Abhängigkeit von der Reaktivität des Additivs ist i. A. mit einer Herabsetzung der thermischen Stabilität auch in EMIMAc-Lösungen zu rechnen. Die End-Performance des Formkörpers (Wasserrückhaltevermögen, Filterwirkung, Bioaktivität) stehen meist der Thermostabilität entgegen. Dies stellt eine immense Herausforderung an die Stabilisierung dieser Systeme und ist Gegenstand der Forschung am TITK. Tab. 4 zeigt eine Auswahl modifizierter Spinnlösungen und ihrer Onset-Temperaturen.

Tab. 4 Onset-Temperaturen verschieden modifizierter Cellulose/IL-Lösungen.

Zusammensetzung der Lösung	Onset-Temperatur [°C]
EMIMac	181
EMIMac / 20 % cellulose / stab.	179
EMIMac / 20% Cellulose / 10% reaktive Aktivkohle	169
EMIMac / 20 % cellulose / 10% schwach-reaktive Aktivkohle	176
EMIMac / 20% Cellulose / 0,1% Nanosilber, kolloidal	180
BMIMCl	220
BMIMCl / 12 % cellulose / 10% reaktive Aktivkohle	197
BMIMCl / 12 % cellulose / 10% Nanosilber, kolloidal	200

2.7 Einfluss von Zweitpolysacchariden

Im Gegensatz zu den Ausführungen im vorigen Abschnitt unterstützen Polysaccharide wie Xanthan, Xylan oder Johannesbrotkernmehl den Lösungszustand der Cellulose und erhöhen zusätzlich die thermische Stabilität [19-20]. Je nach Molmasse des Polymers erhöht sich die Viskosität, im Falle des Xanthans auch sehr stark der Elastizitätsmodul. Mikroskopische Untersuchungen zeigten keine vollständigen Mischungen, sondern ko-existierende Morphologien der Komponenten. Auch flüssig-kristalline Strukturen konnten gefunden

werden (Abb. 21). Dass es bei thermischer Beanspruchung trotzdem nicht zu spontanen Entmischungen kommt, zeigen die Extinktions-Zeit-Spektren (Abb. 22). Die Chromophorenbildung ist gegenüber der unmodifizierten Lösung eher unterdrückt. Auch die gemessenen Onset-Temperaturen (Abb. 23) sind erhöht gegenüber der reinen Celluloselösung.

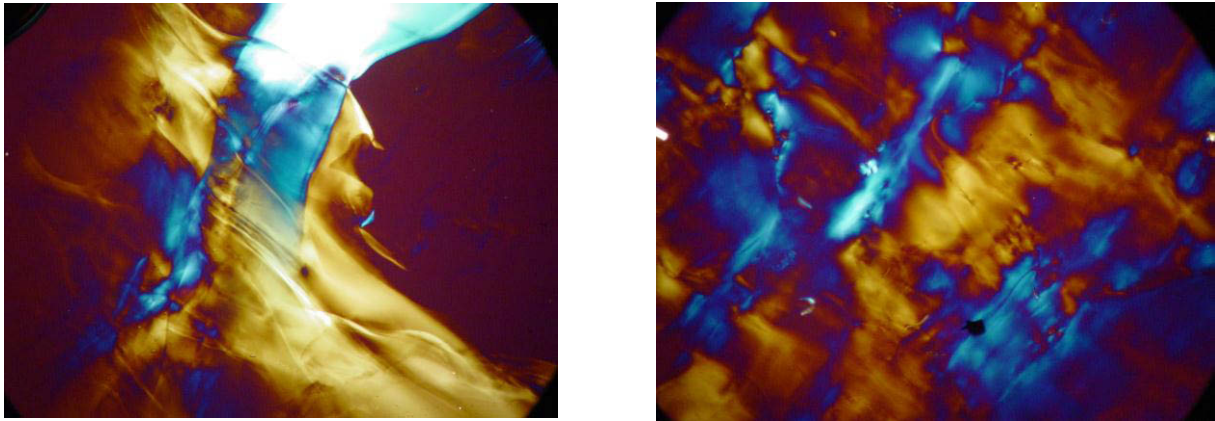


Abb. 21 Mikroskopische Aufnahmen mittels Polarisationslicht von 20%-igen Cellulose/EMIMAc-Lösungen. Links Cellulose/Xanthan (97,5/2,5), rechts Cellulose/Johannesbrotkernmehl (95/5).

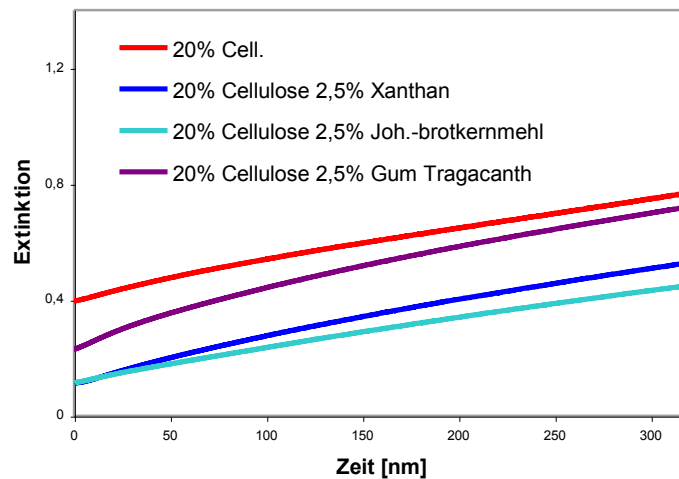


Abb. 22 Extinktions-Zeit-Kurven von 20%-igen Cellulose/EMIMAc-Lösungen mit verschiedenen Zweitpolysacchariden. Konzentrationsverhältnis 97,5/2,5. Temperatur 130°C, λ 400 nm.

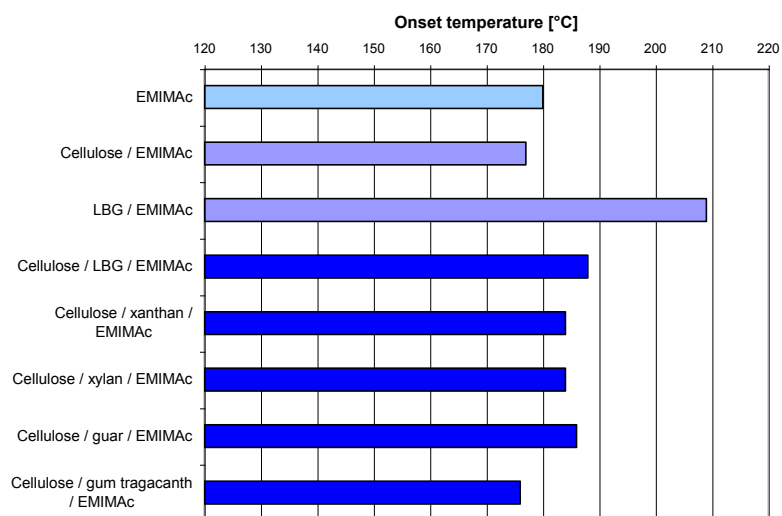


Abb. 23 Onset-Temperaturen von 20%-igen Cellulose/EMIMac-Lösungen mit verschiedenen Zweitpolysacchariden (Konzentrationsverhältnis: 97,5/2,5). LBG Johannesbrotkernmehl.

2.8 Stabilisierung von Cellulose/EMIMac-Lösungen

Die Stabilisierung von Cellulose/NMMO-Lösungen im technischen Lyocell-Prozess erfolgt gegenwärtig durch das von der Fa. Lenzing AG patentierte Stabilisatorsystem NaOH – Gallussäurepropylester (PG) – NH_2OH [21]. Die zahlreichen komplexen Vorgänge verlangen nach einem Stabilisator oder -system, welches pH-stabilisierende und komplexierende Eigenschaften besitzt und gleichzeitig als Antioxidans und Radikalfänger wirkt. Für modifizierte Spinnlösungen wurde am TITK ein Stabilisatorsystem entwickelt, welches Styrol-Divinyl-Copolymere enthält, an die chelatbildende iminodiessigsäure Gruppen (TP) bzw. Benzylamin (VPOC) gebunden sind [16,17]. Es wurde u. a. auf folgende Additive angewandt: Ionenaustauscher, Superabsorber, Aktivkohle. Beide Stabilisatorsysteme wurden auch zur Lösungsherstellung von Cellulose in ionischen Flüssigkeiten getestet.

Im Rahmen dieses Projektes wurde der Einfluss verschiedener Stabilisatorsysteme auf die Stabilität und das Lösungsverhalten von Cellulose/EMIMac-Spinnlösungen untersucht. Es wurden Cellulose/EMIMac-Lösungen mit variierenden Konzentrationen von TP und VPOC hergestellt und spektroskopisch und kalorimetrisch untersucht. Abb. 24 und 25 zeigen die UV/VIS-Spektren, aufgenommen direkt nach der Lösungsherstellung und nach einer Temperung von 400 min bei 90°C. Es fällt auf, dass es gegenüber der unstabilisierten Lösung und auch bezüglich der NMMO-Lösung, welche noch darunter liegt, zu einer deutlichen Zunahme an Chromophoren in der Spinnlösung kommt. Bei höherer Zugabe an TP / VPOC steigt auch die Extinktion über den gesamten Wellenlängenbereich. Dabei besitzt die Komponente mit Benzylamingruppen (VPOC) einen stärkeren Einfluss, d. h. die Mischung

5% TP / 2,5% VPOC liegt nur wenig über der mit jeweils 3%. Auch nach einer Temperung bei 120°C über 400 min ist die gleiche Korrelation zu verzeichnen. Jedoch übersteigt hier die NMMO-Lösung die Kurven der EMIMAc-Lösungen, was die thermische Stabilität von ionischen Flüssigkeiten eindeutig beweist.

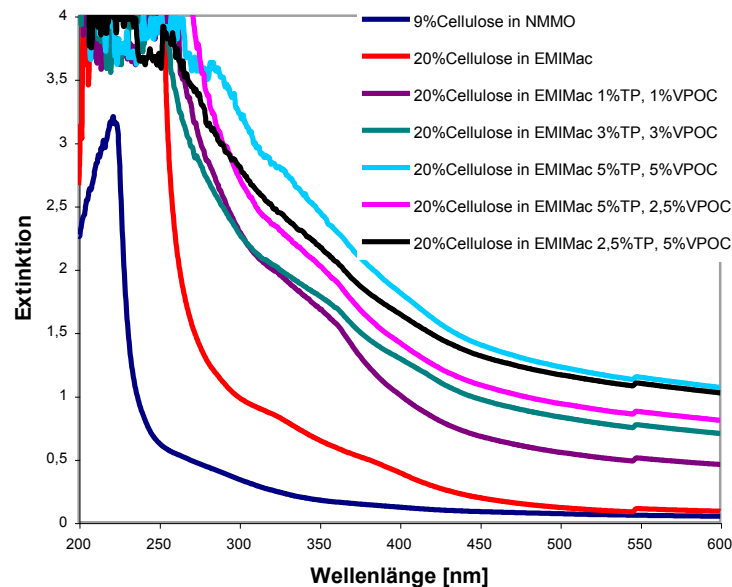


Abb. 24: UV/VIS-Spektren einer Cellulose/NMMO-Lösung sowie von Cellulose/EMIMAc-Lösungen mit/ohne Stabilisatorzugabe unterschiedlicher Konzentration, vermessen direkt nach Lösungsherstellung. Konzentrationsangabe bzgl. Cellulosekonzentration in der Spinnlösung.

Die Extinktions-Zeit-Kurven dieser Lösungen sind in Abb. 26 dargestellt. Entsprechend der Übersichtsspektren liegen die Kurven der stabilisierten Lösungen mindestens ca. 0,5 Extinktionseinheiten über der unstabilisierten Lösung. Auch mit höheren Konzentrationen der Stabilisatoren steigt die Extinktion, die VPOC-Komponente besitzt den höheren Einfluss auf die Chromophorenbildung. Allen EMIMAc-Kurvenverläufen ist der nur geringe Extinktionsanstieg über der Zeit von weniger als 0,4 Extinktionseinheiten gemeinsam. Die Lösung mit dem Verhältnis 2,5% TP / 5% VPOC steigt überraschenderweise nur um 0,2 Extinktionseinheiten. Demgegenüber zeigt die NMMO-Lösung einen sehr steilen Anstieg mit einem sich verstärkenden, exponentiellen Anstieg nach ca. 300 min, gefolgt von einem abrupten Abfall, entsprechend der diskutierten Entmischungserscheinungen.

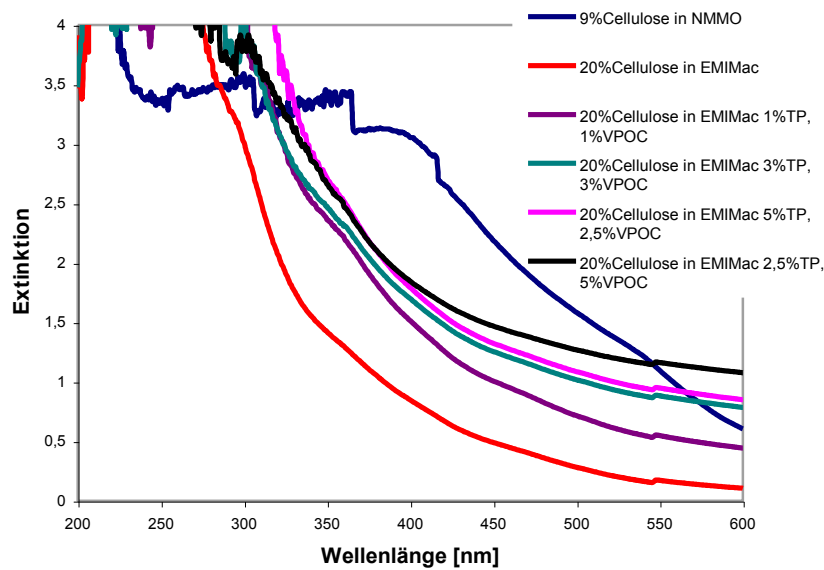


Abb. 25 UV/VIS-Spektren einer Cellulose/NMMO-Lösung sowie von Cellulose/EMIMAc-Lösungen mit/ohne Stabilisatorzugabe unterschiedlicher Konzentration, vermessen nach einer Temperung bei 120°C über 400 min. Konzentrationsangabe bzgl. Cellulosekonzentration in der Spinnlösung.

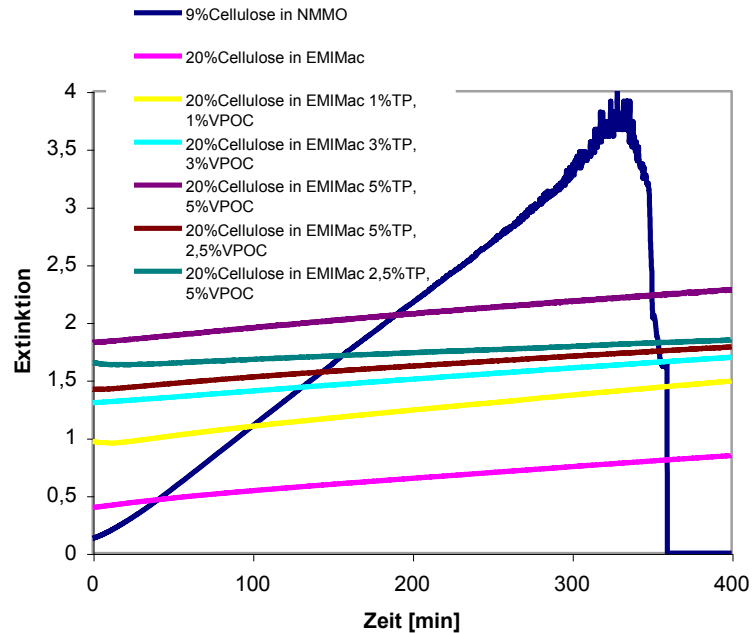


Abb. 26 Extinktions-Zeit-Kurven einer Cellulose/NMMO-Lösung sowie von Cellulose/EMIMAc-Lösungen mit/ohne Stabilisatorzugabe unterschiedlicher Konzentration. Temperatur 130°C, λ 400 nm, Konzentrationsangabe bzgl. Cellulosekonzentration in der Spinnlösung.

Weitere Messungen bezogen sich auf die thermische Stabilität und die Nullscher-Viskositäten der hergestellten Spinnlösungen. Tab. 5 enthält eine Übersicht der Messergebnisse. Bei Betrachtung gleicher Cellulosekonzentration werden grundsätzlich höhere Viskositäten der NMMO-Lösungen gegenüber den EMIMAc-Lösungen gemessen (Faktor 5 – 10). Cellulose/NMMO-Lösungen müssen gegen Cellulose-Abbau stabilisiert werden. Mit dem System NaOH – Gallusäurepropylester verdreifacht sich die Viskosität und sie bleibt bei thermischer Temperung weitestgehend erhalten. Die Reduktion der Viskosität nach Temperung bei 90°C über 6 h liegt bei einem Faktor von ca. 0,7. Mit der Stabilisierung NaOH – PG erhöht sich die Viskosität um den Faktor 2. Die 20%-igen EMIMAc-Lösungen, stabilisiert mit den polymeren Stabilisatoren liegen zwischen 17000 und 31000 Pa*s. Bei höherer Zugabe an Stabilisatoren steigt auch die Viskosität, mit stärkerem Einfluss der Benzylamin-Komponente VPOC.

Tab. 5 Viskositäten und Onset-Temperaturen (T_{on}) verschiedener Spinnlösungen.

Konzentration der Cellulose	Lösungsmittel	Stabilisierung	Viskosität [Pa*s]		T_{on} [°C]
			Nach Herstellung	Nach Temperung 90°C/6 h	
-	NMMO		-	-	163
12		-	1000	222	146
12		0,04% NaOH; 0,06% Propylgallat	2825	2131	158
-	EMIMAc		-	-	184
9			14	-	183
12			215	40	180
20			14260	8714	178
23,5			56650		176
23,5		0,04% NaOH; 0,06% propyl gallate	105300		181
20		3%TP, 3%VPOC*	17400	13790	176
20		5%TP, 5%VPOC*	31630	17680	177
20		5%TP; 2,5%VPOC*	16070	21520	175
20		2,5%TP; 5%VPOC*	24910	13710	177
12	EMIMac**		5650		156

* bezogen auf Cellulose

** aufgearbeitet durch Filtration/Destillation

Die Onset-Temperaturen (T_{on}) der stabilisierten EMIMAc-Lösungen liegen beträchtlich über denen der NMMO-Lösungen, jedoch unterscheiden sie sich nicht signifikant von der unstabilisierten Lösung. Der Fehler der T_{on} - Messung liegt bei $\pm 2^\circ\text{C}$. Zum Vergleich wurde die T_{on} einer EMIMAc-Lösung, stabilisiert mit NaOH – Propylgallat angegeben. Mit 181°C liegt diese T_{on} näher am reinen Lösungsmittel.

2.9 Einfluss des Lösungszustandes auf die Faserqualität

Der Lösungszustand beeinflusst die Kontinuität des Spinnprozesses und damit die mechanischen Parameter bzw. die Performance des Formkörpers. Auf Grund der fortgeschrittenen Erfahrungen in der ALCERU-Spinntechnologie am TITK erreichen die Fasern aus Spinnlösungen mit ILs im Vergleich zu den Aminoxid-Fasern ähnliche mechanische Eigenschaften, teilweise sogar besser [7,18]. Reißfestigkeit, Dehnung, Elastizitätsmodul und Schlingenreißfestigkeit können durch die oben erwähnten Parameter der Abschnitte 2.2 bis 2.8 eingestellt werden.

Zur Veranschaulichung wurde versucht, eine Faser herzustellen, indem wasserfreies EMIMAc (Restwassergehalt ca. 1%) zur Lösungsherstellung verwendet wurde. Wie aus Abb. 27 ersichtlich, wurden mehr oder weniger faserähnliche Formkörper mit geringer Festigkeit und schlechter Dehnung erhalten. Auch der Spinnprozess verlief sehr diskontinuierlich. Das primäre Quellen der Cellulose mit Wasser als stark hydrophiles Reagens ist unabdingbar für den Löseprozess und für den späteren Austausch von H_2O gegen EMIMAc.



Abb. 27 Resultierende Fasern aus Lösungen mit wässrigem (75/25) EMIMAc (links) und wasserfreiem EMIMAc (rechts).

3. Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages

Cellulose löst sich nur in wenigen Lösungsmitteln, wobei dies vorwiegend in Kosolvenz und in einem engen Temperaturintervall geschieht. Da cellulosische Produkte im flüssigen System hergestellt und verarbeitet werden, führt die *Entmischung*, d. h. die Trennung einer homogenen Mischphase in zwei jeweils homogene Einzelphasen, zu einem instabilen Spinnprozess und sie birgt das Risiko einer erhöhten thermischen Instabilität in sich. Bedingt durch das Eintreten der Mischphase in die Mischungslücke eines Phasendiagramms sind diese Lösungen verfahrenstechnisch problematisch, da die Komponenten der zwei zueinander heterogene Mischphasen den Spinnruck erhöhen.

Die Zielstellung des Projektes bestand in der Untersuchung der Stabilität und Verformbarkeit cellulosischer Spinnmassen in ionischen Lösungsmitteln, hinsichtlich ihrer Verfahrens- und Spinnbarkeit während des Verformungsprozesses und der Vielschichtigkeit von Entmischungen zwischen der Cellulose und dem Lösungsmittel einerseits, und den verschiedenen, möglichen Überstrukturen der Polymerketten andererseits, die davon beeinflusst und begleitet werden. In UV/VIS-spektroskopischen und kalorimetrischen Stabilitätsuntersuchungen sollten die temperaturbedingten Umlagerungen und deren Auswirkungen auf den Spinnvorgang mit vorhandenen Messeinrichtungen untersucht werden, deren Messverfahren aus der Erfahrung vieler Untersuchungen festgelegt wurden.

Bezüglich der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten, insbesondere EMIMAc, als Celluloselösungsmittel können folgende Aussagen getroffen werden:

1. In wasserfreiem EMIMAc kann Cellulose in einem weiten Konzentrationsbereich (bis 25%) gelöst werden. Jedoch unter technologischen Bedingungen ist die Verwendung von Wasser unabdingbar. Es unterstützt in hohem Maße das Quellverhalten der Cellulose und beschleunigt dadurch den Löseprozess. DP-, GPC- und UV/VIS-Messungen zeigten eindeutig, dass der Kettenabbau reduziert und die thermische Stabilität durch die Zugabe von Wasser begünstigt wird. Die mechanischen Eigenschaften der Fasern sind deutlich verbessert. Als günstig erwies sich ein Verhältnis von EMIMAc/H₂O von 3:1. Während der Lösungsherstellung wird das Wasser bis zu einem Restgehalt von ca. 3-5% abdestilliert. Diese Restmenge führt zu keiner Koagulation der Cellulose in der EMIMAc-Lösung.
2. Eine Erhöhung der Cellulosekonzentration in der EMIMAc-Lösung führt bis ca. 25% zu keinen Entmischungserscheinungen. Die thermische Instabilität verringert sich jedoch moderat, es kommt zu einer stärkeren Chromophorenbildung ab Konzentrationen über 9% und Temperaturen über 130°C. Die Onset-Temperaturen sind nur minimal erniedrigt. Im Vergleich zum reinen Lösungsmittel, welches sich endotherm zersetzt

(ca. 400 J/g), verursacht die Cellulose im System eine exotherme Zersetzung mit einer Wärmefreisetzung von ca. 200 J/g. Im Vergleich zur Wärmefreisetzung des Cellulose/NMMO-systems (ca. 1300 J/g) ist diese jedoch sehr gering, und spricht für die hohe thermische Stabilität von ionischen Flüssigkeiten. Dennoch sind diese thermischen Aktivitäten bei der Auslegung von technischen Reaktoren unbedingt zu berücksichtigen. Chromophorenbildung, Druckaufbau und Wärmefreisetzung sind wichtige Parameter der Sicherheitstechnik.

3. Die Temperatur beeinflusst die Struktur und die thermische Stabilität der Lösungsmischung sehr deutlich. Rheologische Messungen konnten zeigen, dass es in engen Temperaturintervallen (85-100°C) zu Umstrukturierungen der Celluloseketten kommen kann. In Abhängigkeit von der Cellulosekonzentration geht die Lösung bei einer bestimmten Temperatur in einen anisotropen Zustand über, der mit flüssig-kristallinen Anordnungen zu beschreiben ist. Bei längerer thermischer Beanspruchung des Cellulose/EMIMAc-Systems kommt es wie beim Cellulose/NMMO-System zu einer erhöhten Chromophorenbildung aber nur geringen Absenkungen der Onset-Temperaturen. Wie schon für die Messungen der Cellulose/NMMO-Lösungen mit der kalorimetrischen Messzelle beschrieben, konnten für die Cellulose/EMIMAc-Lösungen in der DEWAR-Zelle lange vor der Temperaturerhöhung geringe Druckschwankungen erkannt werden. Diese stochastischen Druckspitzen deuten auf Veränderungen im Mischungsgefüge hin, die im Falle von NMMO-Lösungen an die Grenze der Mischungslücken führen. Schließlich kann die Cellulose nicht mehr in Lösung gehalten werden und es kommt zur Exothermie. Cellulose/IL-Lösungen zeigten auch das oszillierende Verhalten, jedoch ohne nennenswertem Druckanstieg.
4. Entscheidend für die Sicherheit des Spinnprozesses ist die Reinheit des Lösungsmittels. Versuche mit EMIMAc, welches im Spinnprozess verwendet und anschließend durch Destillation und Filtration „aufgearbeitet“ wurde, zeigte immense Entmischungen im UV/VIS-Spektrum und ausgeprägte Druckschwankungen in der kalorimetrischen Messung. Anteile an Essigsäure und weitere Zersetzungsprodukte verringern das Lösungsverhalten der Cellulose.
5. Die Zugabe von reaktiven Additiven in die Cellulose/EMIMAc-Lösung zur Funktionalisierung des Formkörpers führt das System immer an die Grenzen der Stabilität. Auch wenn Ionenaustauscher, Aktivkohle, Ruß, Nano-Silber oder oxidische Verbindungen problemlos eingearbeitet werden können, ist bei thermischer Beanspruchung immer mit einer Absenkung der Onset-Temperaturen zu kalkulieren. Je nach Eigenschaft des Additivs (Oberflächenwirkung, funktionelle Gruppe, Hydrophilie/Hydrophobie) wird das Lösungsgleichgewicht zwischen Cellulose und

EMIMAc gestört. Additive können Einfluss nehmen auf die Anordnung der Ketten, die Anordnung der kristallinen und semi-kristallinen Bereiche, den amphiphilen Charakter der Celluloseketten und auf die ionischen und komplexartigen Wechselwirkungen zwischen Cellulose und Lösungsmittel.

6. Das Einmischen von Zweitpolysacchariden wirkt sich günstig auf das Lösungssystem aus. Sofern die Löslichkeit des zweiten Polymers in EMIMAc gesichert ist, können Mischungen in einem weiten Konzentrationsverhältnis hergestellt werden. Je nach Molmasse des Polymers erhöht sich die Viskosität, z. B. im Falle des Xanthans. Mikroskopische Untersuchungen zeigten keine vollständigen Mischungen, sondern koexistierende Morphologien der Komponenten. Dass es bei thermischer Beanspruchung trotzdem nicht zu spontanen Entmischungen kommt, zeigen die gemessenen Onset-Temperaturen. Sie sind eher noch erhöht gegenüber der reinen Celluloselösung. Polysaccharide wie Xanthan, Guarmehl, Johannesbrotkernmehl oder Xylan erhöhen die thermische Stabilität.
7. Die Zugabe von Stabilisatoren ist auch bei der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten notwendig, um dem Abbau der Cellulose entgegenzuwirken und um die pH-Stabilität des Systems zu gewährleisten. Zersetzungsprodukte müssen abgefangen werden und die bei thermischer Beanspruchung entstehende Essigsäure muss abgepuffert werden. Bewährt hat sich, wie schon beim NMMO-Prozess angewendet, die Mischung von NaOH (pH-Wert 8) und Gallussäurepropylester (PG). Da jedoch PG die Chromophorenbildung begünstigt, wurde im Rahmen des Projektes ein polymeres Stabilisierungssystem, welches Styrol-Divinyl-Copolymere enthält, an die chelatbildende iminodiessigsäure Gruppen bzw. Benzylamin gebunden sind. Diese Kombination aus ionischen Gruppen und hydrophoben Polymerketten wirkt sich günstig auf die amphiphile Struktur der Cellulose aus. Trotz Chromophorenbildung konnte ein sehr guter Stabilisierungseffekt nachgewiesen werden.
8. Schlussendlich beeinflusst der Lösungszustand die mechanischen Parameter der Faser. Reißfestigkeit, Dehnung, Elastizitätsmodul und Schlingenreißfestigkeit können durch die oben erwähnten Parameter eingestellt werden.

Im Rahmen der Projektlaufzeit wurden UV/VIS-spektroskopische und kalorimetrische Untersuchungen zu spontanen Druckanstiegen in Spinnlösungen durchgeführt, die weitere wesentliche Erkenntnisse zur Verbesserung der Verfahrens- und Spinnbarkeit hervorbrachten. Die Ursachen für eine Entmischung von Cellulose-Lösungen in ionischen Flüssigkeiten konnten benannt werden. Es ist möglich die gewonnenen Erkenntnisse auf die Technologie modifizierter Cellulosefasern anzuwenden. Auf der Grundlage des

beschriebenen, neuen Konzeptes wurde ein Kalorimeter mit integrierter Benard-Zelle konstruiert, das Hinweise für den Beginn von thermischen Aktivitäten in ihrem zeitlichen Ablauf wiedergibt und anwendbar macht. Auch adiabatische Messungen (DEWAR-Versuch) können zur empfindlichen Messung von Druckschwankungen herangezogen werden. Damit konnte eine an den Prozess angepasste Untersuchungsmethode etabliert werden.

4. Wirtschaftliche Verwertung der Vorhabensergebnisse, aktualisierter Verwertungsplan

Die nachhaltige Profitabilität von Lyocell-Fasern führte bei den Produzenten zu einer Beschleunigung der Produktentwicklungen. So hat die Lenzing Gruppe durch die Übernahme der Tencel Ltd. die Lyocell Kapazitäten verdreifacht, um den nachhaltig wirtschaftlichen Betrieb von Lyocellanlagen zu erreichen.

Grundsätzlich geht die Lenzing AG mittel- bis langfristig davon aus, dass es durch verschiedene makro- und mikroökonomische Einflussfaktoren zu einer Begrenzung des weltweiten Anbaus von Baumwolle kommen wird. So ist bereits gegenwärtig eine dramatische Zunahme des Weltbaumwollpreises auf das Zweieinhalbfache des durchschnittlichen Weltmarktpreises der letzten 5 Jahre zu verzeichnen. Bis zum Jahr 2020 rechnet der COO der Lenzing AG, Herr Friedrich Weninger im Bereich textiler Bekleidungsfasern mit dem Entstehen einer „Baumwolllücke“ von ca. 2 Mio. Tonnen pro Jahr [22]. Eine Substitution dieser Baumwollmenge durch erdölbasierte Synthefasern schließt er aufgrund der angespannten Rohstoffmärkte, der spezifischen Eigenschaftsunterschiede und der geforderten Anwendungseigenschaften aus. Zudem ist Ende 2010 in einem aktuellen Investvorhaben der Lenzing AG der Ausbau der weltweiten Lyocellfaserkapazitäten auf 240.000 t/a bekannt gemacht worden. Erstmals wird bei der geplanten Verdopplung der Kapazitäten auch der Standort in Lenzing selbst betroffen sein. Der Neubau einer 60.000 t/a Anlage am traditionellen Viskosefaserstandort Lenzing weist sehr deutlich auf den sich zeigenden Paradigmenwechsel hin.

Ein weiterer Megatrend wird darin sichtbar, dass zunehmend stärker Lyocellfasern mit funktionalem Zusatznutzen auf den Markt drängen. So hat allein der Marktführer, die Lenzing AG in den letzten drei Jahren 3 unterschiedliche Typen von funktionalen Lyocellfasern (Tencel® Sun, Tencel® C und Tencel® FR) in den Markt gebracht. Auch andere Hersteller versuchen durch die Bündelung des Technologie- und Anwendungs-Know-hows die Entwicklung neuer Produkte zu beschleunigen.

Produkte aus lösungsgesponnenen Polymeren für die Bekleidungsindustrie und für Funktionaltextilien, aber auch für Heimtextilien, Hygiene- und Kosmetikprodukte zeichnen

sich durch einen hohen Tragekomfort, optimales Feuchtigkeitsmanagement und eine sehr hohe Nass- und Trockenfestigkeit aus. In Tab. 6 [<http://www.lenzing.com/lenzred/>] ist die gegenwärtige Marktsituation für die Lyocelltechnologie dargestellt.

Tab. 6 Marktsituation der Lenzing AG.

Aktuelle Produktionskapazität in Tonnen / a	80.000	40.000
Einsatzschwerpunkte	Damen- und Herrenoberbekleidung (Denim), Nonwovens	Damen- und Herrenoberbekleidung, Heimtextilien, Wäsche, Nonwovens, Füllfasern
Produktionsstandorte	Mobile, Alabama (USA), Grimbsby, (England)	Heiligenkreuz, Burgenland (Österreich) Lenzing (Pilotanlage) / Oberösterreich

Mit dem Cellulosespezialfaserhersteller smartfiber AG der inzwischen seine Kapazität auf ca. 100 t/a ausgebaut hat, hat sich ein weiteres Unternehmen in Westeuropa etabliert, das insbesondere den Bedarf an mechanisch leistungsfähigen Funktionsfasern deckt. Mit seinem Fasersortiment, das inzwischen auf 6 unterschiedliche Typen angewachsen ist, bedient es textile Nischen, die durch etablierte Fasertypen nicht ausreichend sichergestellt werden können. Somit bestehen vor allem am Standort Rudolstadt-Schwarza mit der Smart Fiber AG beste Voraussetzungen zum Ergebnistransfer.

5. Bewertung des aktualisierten Verwertungsplanes im Vergleich zum ursprünglichen Verwertungskonzept

Das Besondere, des im Verlauf des Projektes erarbeiteten Know-hows besteht darin, den Verformungsprozesses mit den dargestellten Messverfahren sicherer beurteilen und Maßnahmen zur Produktivitätssteigerung ableiten zu können. Die wirtschaftliche Effizienz der Verspinnung lässt sich durch den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten steigern, wenn notwendige Maßnahmen zur Viskositätsabsenkung und Stabilisierung getroffen werden. Hierzu sollten die UV/VIS-spektroskopischen und kalorimetrischen Untersuchungen beitragen. Durch die Möglichkeit der Zugabe einer Palette von Additiven lassen sich Lyocell-Fasern mit innovativen funktionalen Eigenschaften wirtschaftlich produzieren und neue Anwendungsfelder erschließen. In den Aktivitäten zur Markteinführung von Funktionsmaterialien wurden bisher bereits erhebliche Investitionen in der OMPG und in der smartfiber AG getätigt.

Die im ursprünglichen Verwertungskonzept zugrunde gelegten Erwartungen, basierend auf der Analyse zu Marktvolumen, Zeithorizonten und wirtschaftlichen Effekten für das geplante FuE-Vorhaben wurden am Beispiel der antimikrobiellen Cellulosefasern aufgezeigt (Tab. 7). Diese Fasern wurden inzwischen ebenso wie weitere auf ähnlichem Wirkprinzip beruhende Fasern unter den Markennamen smartcelTM bioactive (Wirkstoff: Silber), smartcelTM hygienic (Wirkstoff: Kupfer) und smartcelTM sensitiv (Wirkstoff: Zink) in der Markt eingeführt, und auf eine ganze Reihe von Einsatzgebieten ausgeweitet.

Tab. 7 Zeithorizont der Vertriebskonzeption.

Zeitraum nach Projektabschluss	Verwertungskonzept	Unternehmen	Marktanteil
nach 2 Jahren	Rationalisierungseffekte, Verkauf von Lizenzen und Fasern	OMPG / smartfiber	800.000 €
		Anwender	1.000.000 €
Nach 3-5 Jahren	Rationalisierungseffekte, Verkauf von Lizenzen und Fasern	OMPG / smartfiber	2.990.000 €
		Anwender	6.000.000 €
im Lyocellprozess: bei Durchsatzerhöhung um 30 % (15 % auf 20 % Feststoffgehalt) und 5 % Marktanteil Funktionsfaser			4.500.000 €

Rechnet man bei potenziellen Anwendern mit drei Varianten der Modifizierung, bis hin zu einer verkaufsfähigen Faser, so betragen die notwendigen Aufwendungen zur Verfahrenssicherheit und -technik rund 100.000 €. Der wirtschaftliche Nutzen liegt wesentlich darüber, lässt sich aber noch nicht abschließend berechnen, da das Verfahren unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten noch nicht eingeführt ist, wobei jedoch der ursprünglich erwartete Faktor 10 durchaus als realistisch betrachtet wird.

Der Nutzen von Anwendern der im Projekt erhaltenen Erkenntnisse besteht in der Möglichkeit der Erfassung komplexer Reaktionsabläufe, die sich bisher nicht oder nicht ausreichend sicher erfassen ließen und damit in der deutlichen Verbesserung der Verfahrenssicherheit. Aktuell müssen Anwender sicherheitstechnische Untersuchungen in Anspruch nehmen, die neben der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Deutschland nur noch wenige Firmen anbieten, die an Spinnlösungen mit den bekannten Methoden der Kalorimetrie (isotherme, isoperibole, dynamische und adiabatische Untersuchungen) und der dynamischen Differenzkalorimetrie durchgeführt werden. Pro durchgeführter Prüfung betragen die Kosten mehr als 15.000 €. Da bei jeder neuen

Modifizierung die Einflussgrößen identifiziert und die Effekte der Variation kalkuliert werden müssen, sind mindestens drei Prüfungen notwendig.

Sollte es zusätzlich gelingen, die Fließfähigkeit von Polymerlösungen auf der Basis ionischer Flüssigkeiten sicher und beständig zu senken, wird der Spinnndruck niedriger, die Abzugsbedingungen für den Faden günstiger und somit die Effektivität erhöht.

Nach dem erfolgreichen Abschluss des Vorhabens und Tests in der OMPG ist die Markteinführung beabsichtigt. Hierzu soll mit den Produzenten von Funktionsfasern Kontakt aufgenommen werden. Jede Veränderung in der Modifizierung einer Spinnmasse greift mit veränderten Eigenschaften in deren Stabilität ein. Nur mit einem, dem Mechanismus der Komplexität der Reaktionsabläufe angepassten Prüfverfahren kann darauf schnell und kostengünstig reagiert werden. Vornehmlich sollen in einer ersten Verwertungsstufe die Produzenten von Fasern angesprochen werden, da das Prüfverfahren auch sehr empfindlich die Bildung von Chromophoren anzeigt, die deren Produktqualitäten mindern.

Der Anteil dieser FuE-Untersuchungen misst sich deshalb am Marktvolumen von Fasern, die nach dem jeweiligen Verformungsverfahren produziert werden. Nur im Zusammenwirken von gewonnenen Erfahrungen und den genauen Verständnis des Verformungsprozesses lassen sich die Erkenntnisse im Vorhaben an weitere Kunden und auch Anwender im Bereich der chemischen Derivatisierung in homogener Lösung weitergeben.

Im Stand der Technik existierte bisher kein verlässlicher und praktikabler Lösungsansatz für das sichere Beurteilen der Stabilisatorwirkung in den genannten Verfahren. Fragen zum Zusammenhang von Abbaureaktionen und Viskositäts erhöhungen sind noch weitgehend ungelöst. Das Vorhaben zielte in seiner Anwendung modellhaft auf die Produzenten von Fasern mit funktionalen Eigenschaften nach einem modifizierten Lyocell-Verfahren ab.

Die sich aus der technischen Zielstellung des FuE-Vorhaben abzuleitenden wirtschaftlichen Effekte errechnen sich deshalb für die OMPG aus Umsätzen von *Lieferungen und Leistungen*, sowie aus *Kostenreduktionen* aufgrund einer verbesserten wirtschaftlichen Verfahrenseffizienz. Die Verwertung der erarbeiteten Ergebnisse sieht vor, dass sie zunächst sowohl in einer eigenständigen Fertigung ausgewählter Mustermengen im Technikum der OMPG, als auch in der smartfiber AG angewendet werden sollen. Dieser Einstieg ist ebenso erfolgsversprechend wie die Möglichkeit einer Erweiterung des Kundenkreises in andere Bereiche der Erzeugung von Formkörpern (beispielsweise MB-Vliese oder auch Blasfolien) oder Herstellern ausgewählter Polymerderivate.

6. Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse

- Wendler F., Kolbe A. **2010**. Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern. *DE 102010 050929*, Anmeldung am 10.11.2010.
- Wendler F., Konkin A., Kolbe A., Meister F. **2010**. Verbesserung der thermischen Stabilität von Polysaccharidlösungen in ionischen Flüssigkeiten. *DE 102010 052887*, Anmeldung am 02.12.2010.

7. Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen (Artikel in Zeitschriften, Seminare, Schulungen, Vorträge, Messen, Ausstellungen, Präsentationen)

- Wendler F., Kosan B., Krieg M., Meister F. **2009**. Possibilities for the physical modification of cellulose shapes using ionic liquids. *Macromol. Symp.* 280: 112-122.
- Wendler F., Kosan B., Meister F. **2009**. Polysaccharide blend fibers by a dry-wet spinning process. *1st EPNOE conference Polysaccharides as a Source of Advanced Materials*, Turku/Åbo, Finnland, 21.-24.09.2009.
- Wendler F., Meister F., Wawro D., Wesolowska E., Ciechanska D., Saake B., Puls J., Le Moigne N., Navard P. **2010**. Polysaccharide Blend Fibers Formed from NaOH, N-Methylmorpholine-N-oxide and 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 18, No. 2 (79): 21-31.
- Wendler F., Todi L.-N., Meister F. **2011**. Thermal investigations of polysaccharide blend solutions in imidazolium ionic liquids. *241th ACS National Meeting*, Anaheim, USA, 27.-31.03.2011.
- Meister F., Wendler F., Todi L.-N. **2011**. Thermal behaviour of polysaccharide blend solutions in imidazolium ionic liquids. *2nd EPNOE Conference – Polysaccharides as source of advanced and sustainable products*, Wageningen, Netherlands, August 28-September 02.
- Wendler F., Todi L.-N., Meister F. **2011**. Thermostability of Imidazolium Ionic Liquids as Direct Solvents for Cellulose. *Thermochimica Acta*, eingereicht.

8. Literatur

- [1] Woodings C. **2001**. Regenerated Cellulose Fibres. Woodhead Publishing Limited, Cambridge.

- [2] Rosenau T., Rosenau T., Potthast A., Sixta H., Kosma P. **2001**. The Chemistry of Side Reactions and Byproduct Formation in the System NMMO/Water/Cellulose (Lyocell-process). *Prog. Polym. Sci.* 26: 1763-1837.
- [3] Wendler F., Graneß G. und Heinze T. **2005**. Characterization of autocatalytic reactions in modified cellulose/NMMO solutions by thermal analysis and UV/VIS spectroscopy. *Cellulose* 12: 411-422.
- [4] Graneß G. **2008**. Entwicklung eines Prüfverfahrens zur thermischen Stabilität von Lyocell-Lösungen. Projektlaufzeit 01.07.2006 – 30.06.2008.
- [5] Lindman B., Karlström G., Stigsson L. **2010**. On the mechanism of dissolution of cellulose. *J. Mol. Liquids* 156: 76-81.
- [6] Bergensträhle M., Wohler J., Himmel M. E., Brady J. W. **2010**. Simulation studies of the insolubility of cellulose. *Carbohydr. Res.* 345: 2060-2066.
- [7] Kosan B., Michels C. und Meister F. **2008**. Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids. *Cellulose* 15: 59-66.
- [8] Mazza M., Catana D. A., Vaca-Garcia C., Cecutti C. **2009**. Influence of water on the dissolution of cellulose in selected ionic liquids. *Cellulose* 16:207-215.
- [9] Chanzy H., Nawrot S., Peguy A., Smith P., Chevalier J. **1982**. Phase behavior of the quasiternary system N-methylmorpholine-N-oxide, water, and cellulose. *J. Polymer. Sci.* 20: 1909-1924.
- [10] Kim S. O., Shin W. J., Cho H., Kim B. C., Chung I. J. **1999**. Rheological investigation on the anisotropic phase of cellulose-MMNO/H₂O solution system. *Polymer* 40: 6443-6450.
- [11] Kroon M. C., Buijs W., Peters C. J., Witkamp G.-J. **2007**. Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids. *Thermochimica Acta* 465: 40-47.
- [12] Wendler F., Todi L.-N., Meister F. **2011**. Thermostability of Imidazolium Ionic Liquids as Direct Solvents for Cellulose. *Thermochimica Acta*, eingereicht.
- [13] Wendler F. EU-Projekt Nr. 214015-2 FP7 Marie Curie, STEP-ITN, „Shaping and Transformation in the Engineering of Polysaccharides“, 01.10.2008-30.09.2012.
- [14] Krämer A. BMWi-Projekt (Euronorm) IW091005, „Entwicklung von analytischen Methoden zur Charakterisierung des Systems Ionische Flüssigkeit – Cellulose im Rahmen der technischen Formgebung“, 01.01.2009-30.06.2011.
- [15] Wendler F., Konkin A., Kolbe A., Meister F. **2010**. Verbesserung der thermischen Stabilität von Polysaccharidlösungen in ionischen Flüssigkeiten. *DE 102010 052887*, Anmeldung am 02.12.2010.

- [16] Büttner R., Graneß G., Wendler F., Meister F., Dohrn W. **2003**. Thermostabile Form- und Spinnmasse. *WO 2005/007946*. Anmeldung am 11.07.2003.
- [17] Wendler F., Graneß G., Büttner R., Meister F., Heinze T. **2006**. A Novel Polymeric Stabilizing System for Modified Lyocell Dopes. *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics* 44: 1702-1713.
- [18] Wendler F., Kosan B., Krieg M., Meister F. **2009**. Possibilities for the physical modification of cellulose shapes using ionic liquids. *Macromol. Symp.* 280: 112-122.
- [19] Wendler F., Meister F., Wawro D., Wesolowska E., Ciechanska D., Saake B., Puls J., Le Moigne N., Navard P. **2010**. Polysaccharide Blend Fibers Formed from NaOH, N-Methylmorpholine-N-oxide and 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 18, No. 2 (79): 21-31.
- [20] Wendler F., Todi L.-N., Meister F. **2011**. Thermal investigations of polysaccharide blend solutions in imidazolium ionic liquids. 241th ACS National Meeting, Anaheim, USA, March 27-31.
- [21] Kalt W., Männer J., Firgo H. **1993**. Form- bzw. Spinnmasse enthaltend Cellulose. *WO 95/08010*. Anmeldung am 14.09.1993.
- [22] Weninger F. **2010**. Man-made fiber industry in a changing economic environment. 49. Internationale Chemiefasertagung, 14. – 17.09.2010, Dornbirn, Österreich.